

Humboldt-Universität zu Berlin

Dissertation

**Pincer-Liganden
mit fluorierten Alkylketten**

doctor rerum naturalium

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Dipl.-Chem. Anja Hermes

Dekan: Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter/in: 1. Prof. Dr. Thomas Braun

2. Prof. Dr. Christian Müller

Datum der Einreichung: 23.10.2014

Datum der Promotion: 02.12.2014

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Mai 2010 bis August 2014 am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Thomas Braun angefertigt.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von *Pincer*-Ligandenvorläufern mit fluorierten Alkylketten $-(CH_2)_2R_{f6}$ ($R_{f6} = C_6F_{13}$) an Sauerstoff- bzw. Phosphorhaftatomen. Darüber hinaus stehen die Bildung hochfluorierter Lithium-, Palladium-, Ruthenium- sowie Aluminium-*Pincer*-Komplexe und die Reaktivitätsstudien für diese neuartigen Komplexe im Fokus. Für vergleichende Untersuchungen war ebenso die Synthese der analogen, nicht fluorierten Verbindungen von Interesse.

Eine Mischung aus *in situ* hergestelltem $(NC_5H_3)-1,3-(CH_2P((CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)_2$ (**13**) und $[Ru(2Me-C_3H_4)_2(cod)]$ kann die Dehydrogenierung von Cyclooctan bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 80 °C katalysieren. Interessant ist die je nach Lösungsmittel unterschiedliche Produktbildung.

Die Lithium- und Aluminiumkomplexe $[Li(C_6H_3-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)]$ (**21**), $[Li(C_6H_3-2,6-(CH_2OCH_3)_2)]$ (**22**), $[Al((C_6H_3)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)(CH_3)_2]$ (**28**), $[Al((C_6H_3)-2,6-(CH_2OCH_3)_2)I_2]$ (**29**), $[Al((C_6H_3)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)I_2]$ (**31**) wurden erfolgreich synthetisiert und charakterisiert. Mittels $[Al((C_6H_3)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)I_2]$ (**31**) konnten diverse aromatische Verbindungen wie Benzol, Toluol oder Pentafluorbenzol dehydrogenierend gekuppelt werden. Weiterhin wurden die Palladiumkomplexe $[Pd(Cl)((C_6H_3)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)]$ (**34**) und $[Pd(NCCH_3)((C_6H_3)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)][PF_6]$ (**36**), $[Pd(Cl)((C_6H_3)-2,6-(CH_2OCH_3)_2)]$ (**37**) und $[Pd(NCCH_3)((C_6H_3)-2,6-(CH_2OCH_3)_2)][PF_6]$ (**38**) hergestellt und charakterisiert.

Fluorierte Alkylketten, Pincer-Liganden, Alkandehydrogenierung, Pincer-Komplexe

Abstract and Keywords

The current thesis is concerned with the syntheses of pincer ligand precursors with fluorinated alkyl chains $-(CH_2)_2R_{f6}$ ($R_{f6} = C_6F_{13}$), the so called „ponytails“, at oxygen or phosphorous donor atoms. Furthermore, this work focuses on the formation of highly fluorinated lithium, palladium, ruthenium or alumina pincer complexes and considering reactivity studies of these novel compounds. For comparative investigations the syntheses of the analog non-fluorinated compounds was of great interest.

A mixture of *in situ* synthesized $(NC_5H_3)-1,3-(CH_2P((CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)$ (**13**) and $[Ru(2Me-C_3H_4)_2(cod)]$ catalyses the dehydrogenation of cyclooctane at relatively low temperatures of 80 °C. Depending on the used solvent cyclooctene or cyclooctatriene can be received as the single product, respectively.

The lithium and alumina complexes $[Li(C_6H_3-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)]$ (**21**), $[Li(C_6H_3-2,6-(CH_2OCH_3)_2)]$ (**22**), $[Al((C_6H_3)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)(CH_3)_2]$ (**28**), $[Al((C_6H_3)-2,6-(CH_2OCH_3)_2)I_2]$ (**29**), and $[Al((C_6H_3)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)I_2]$ (**31**) were synthesized and characterized successfully. With the complex $[Al((C_6H_3)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)I_2]$ (**31**) a diversity of aromatic compounds like benzene, toluene or pentafluorobenzene can be coupled after dehydrogenation. Moreover, the palladium complexes $[Pd(Cl)((C_6H_3)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)]$ (**34**), $[Pd(NCCH_3)((C_6H_3)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)][PF_6]$ (**36**), $[Pd(Cl)((C_6H_3)-2,6-(CH_2OCH_3)_2)]$ (**37**) and $[Pd(NCCH_3)((C_6H_3)-2,6-(CH_2OCH_3)_2)][PF_6]$ (**38**) were synthesized and characterized.

fluorinated alkyl chains, pincer ligands, alkane dehydrogenation, pincer complexes

INHALTSVERZEICHNIS

1	Allgemeine Einleitung.....	10
1.1	<i>Pincer</i> -Ligandenvorläufer	10
1.2	<i>Pincer</i> -Komplexe.....	14
1.3	Hochfluorierte Verbindungen und perfluorierte Lösungsmittel.....	17
1.4	Zielstellung	20
2	Synthesestrategien zur Darstellung von (P,N,P)– und (P,C,P)- <i>Pincer</i> -Ligandenvorläufern.	22
2.1	Einleitung.....	22
2.2	Ergebnisse und Diskussion	29
2.2.1	Herstellung des Grignard-Reagenzes mit fluorierten Alkylketten	29
2.2.2	Darstellung von $\text{P}(\text{Cl})[(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]_2$ (7) und Umsetzung von 7 zu $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-1,3-}(\text{OP}((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)_2$ (8)	32
2.2.3	Darstellung der Verbindungen $\text{P}(\text{H})(\text{O})[(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]_2$ (9), $\text{P}(\text{H})[(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]_2$ (10) und $\{\text{LiP}[(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]_2\}\text{Et}_2\text{O}$ (11) zur Synthese der (P,N,P)-Ligandenvorläufer 12 und 13.....	35
2.2.3.1	Darstellung von Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)phosphanoxid (9).....	35
2.2.3.2	Darstellung von Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)phosphan (10).....	36
2.2.3.3	Darstellung des Lithium-bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)phosphanids (11)	37
2.2.3.4	Darstellung der (P,N,P)-Ligandenvorläufer $(\text{NC}_5\text{H}_3)\text{-1,3-}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)_2$ (12) und $(\text{NC}_5\text{H}_3)\text{-1,3-}(\text{CH}_2\text{P}((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)_2$ (13)	38
3	Ruthenium-(P,N,P)-Komplexe zur Dehydrogenierung von Alkanen	43
3.1	Einleitung.....	43
3.2	Ergebnisse und Diskussion	46
4	Synthese von (O,C,O)- <i>Pincer</i> -Ligandenvorläufern und deren Organolithiumverbindungen	49
4.1	Einleitung.....	49
4.2	Ergebnisse und Diskussion	52
4.2.1	Darstellung von fluorierten und nicht fluorierten (O,C,O)- <i>Pincer</i> -Ligandenvorläufern	52
4.2.2	Darstellung der fluorierten und nicht fluorierten Lithium-(O,C,O)-Organyle	57
5	(O,C,O)-Komplexe.....	64
5.1	Einleitung.....	64
5.2	Ergebnisse und Diskussion	71
5.2.1	Synthese von Aluminium-(O,C,O)-Komplexen	71
5.2.1.1	Reaktivität von $[\text{Al}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-}(\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)_2]$ (31).....	80
5.2.2	Synthese von Palladium-(O,C,O)-Komplexen.....	82

5.2.2.1 Theoretische Untersuchungen zur Struktur der Palladium-(O,C,O)-Komplexe	87
5.2.2.2 Reaktivitätsstudien für die fluorierten Palladium-(O,C,O)-Komplexe.....	89
5.2.3 Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ mit 1-Br-(C_6H_3)-2,6-($\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$) ₂ (19)	91
6 Experimenteller Teil	94
6.1 Allgemeines	94
6.3 Synthesen zu hochfluorierten Phosphanen sowie (P,C,P)- und (P,N,P)-Verbindungen..	98
6.3.1 Synthese von 2,6-Bis(iodmethyl)pyridin	98
6.3.2 Synthese von Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)chlorphosphan (7).....	98
6.3.3 Synthese von Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)bromphosphan	99
6.3.4 Synthese von Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)phosphanoxid (9)	100
6.3.5 Synthese von Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)phosphan (10).....	101
6.3.6 Synthese des Lithium-bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)phosphanids (11)	102
6.3.7 Synthese von (C_6H_4)-1,3-(OP((CH_2) ₂ (CF_2) ₅ CF_3) ₂) ₂ (8)	102
6.3.8 Synthese von (NC_5H_3)-1,3-($\text{CH}_2\text{P}(\text{O})((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2$) ₂ (12)	103
6.3.9 Synthese von (NC_5H_3)-1,3-($\text{CH}_2\text{P}((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2$) ₂ (13)	104
6.3.10 Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{2Me-C}_3\text{H}_4)_2(\text{cod})]$ mit 13 und Dehydrogenierung von Cyclooctan 105	
6.4 Synthesen zu (O,C,O)-Verbindungen	106
6.4.1 Synthese von Natrium-1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctanolat (18).....	106
6.4.2 Synthese von 1-Brom-(C_6H_3)-2,6-($\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$) ₂ (19)	106
6.4.3 Strukturbestimmung für 1-Brom-(C_6H_3)-2,6-($\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$) ₂ (19)	107
6.4.4 Synthese von (C_6H_4)-1,3-($\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$) ₂ (20)	107
6.4.5 Synthese von $[\text{Li}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)]$ (21)	108
6.4.7 Synthese von $[\text{Al}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{CH}_3)_2]$ (28)	109
6.4.8 Synthese von $[\text{Al}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-(CH}_2\text{OCH}_3)_2)_2]$ (30)	110
6.4.9 Synthese von $[\text{Al}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)_2]$ (31)	110
6.4.10 Synthese von $[\text{Pd}(\text{Cl})((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)]$ (34)	111
6.4.11 Synthese von $[\text{Pd}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{NCCH}_3)][\text{PF}_6]$ (36)	111
6.4.12 Synthese von $[\text{Pd}(\text{Cl})((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-(CH}_2\text{OCH}_3)_2)(\text{THF})]$ (37).....	112
6.4.13 Synthese von $[\text{Pd}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-(CH}_2\text{OCH}_3)_2)(\text{NCCH}_3)][\text{PF}_6]$ (38)	113
6.4.14 Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ mit 19	113
6.4.15 Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ mit 1-Br-(C_6H_3)-2,6-(CH_2OCH_3) ₂	114
6.4.16 Theoretische Methoden.....	114
7. Zusammenfassung.....	116

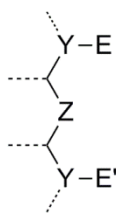
1 Allgemeine Einleitung

Dieses erste Kapitel soll einen Einblick in das Forschungsgebiet der *Pincer*-Komplexe¹ geben. Es wird verdeutlicht, wie sterische und elektronische Eigenschaften von organometallischen Verbindungen durch *Pincer*-Liganden gezielt beeinflusst und variiert werden können. Daraus resultieren veränderte Eigenschaften und Reaktivitäten für die *Pincer*-Komplexe. Hierfür werden Beispielreaktionen, die mittels *Pincer*-Komplexen ermöglicht werden, ausgewählt und vorgestellt. Darüber hinaus beinhaltet die Einleitung eine Einführung in das Gebiet der hochfluorierten Verbindungen und der perfluorierten Lösungsmittel.

1.1 *Pincer*-Ligandenvorläufer

Seit SHAW et al. im Jahre 1976 erstmals einen Liganden vorstellten, welcher ein Metallzentrum sowohl über zwei Phosphordonoratome, als auch über ein Kohlenstoffatom chelatisierend koordiniert,^[1] hat sich die Vielfalt dieser so genannten *Pincer*-Liganden stetig vergrößert.^[2] Der Begriff „*Pincer*“ wurde 1989 von VAN KOTEN geprägt und hat sich weitestgehend als Standardtitulierung durchgesetzt.^[3] *Pincer*-Liganden sind terdentat an ein Metallzentrum gebundene Chelatliganden. Die Chelatisierung des Metallzentrums mittels eines *Pincer*-Liganden führt in Komplexverbindungen oftmals zur Ausbildung zweier Fünfringmetallzyklen, was wiederum eine zusätzliche Stabilisierung für den Komplex bedeuten kann.^[2k] Die ersten *Pincer*-Ligandenvorläufer konnten ausreichend mit Hilfe der allgemeinen Formel $[2,6-(\text{ECH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$ (E,C,E) beschrieben werden. *E* kennzeichnet einen neutralen Zweielektronendonator, wie zum Beispiel NR_2 , SR , OR oder PR_2 , während *C* das anionische Arylkohlenstoffatom des substituierten Arylrings repräsentiert.^[2i] Abbildung 1.1 zeigt eine allgemeine Form eines *Pincer*-Ligandenvorläufers. Anhand dieser Abbildung wird bereits deutlich, dass die eben erwähnte Formel neuere Formen von *Pincer*-Liganden nicht ausreichend beschreibt.

¹ Pincer: Im Rahmen der Arbeit wird ausschließlich diese englische Titulierung für diese Ligandengruppe verwendet. Zu Deutsch: Pinzette.



E bzw. E' = OR, SR, PR₂, NR₂, ...
 wobei R = Alkyl, Aryl, ...
 Z = C, N, P, ...
 Y = O, N, P, ...

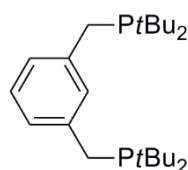
Abbildung 1.1: Allgemeine Form eines Pincer-Ligandvorläufers.

Pincer-Komplexe zeichnen sich durch eine hohe Variabilität aus. Durch Modifizierung der Ligandparameter können die sterischen und die elektronischen Eigenschaften des komplexierten Metallzentrums gezielt beeinflusst werden.^[2b, 2i, 4] Aus *Abbildung 1.1* geht hervor, dass ein *Pincer*-Ligand nicht zwingend ein anionischer Ligand sein muss. Wird Z = C durch Z = N substituiert, so kann ein neutraler *Pincer*-Ligand generiert werden. Dies bringt eine potentiell veränderte Reaktionsführung der daraus synthetisierten *Pincer*-Komplexe mit sich und aus einem vorher „unschuldigen“ Liganden kann beispielsweise auch ein kooperierender Ligand generiert werden.^[5] Auf diesen Sachverhalt wird in *Kapitel 3* vertieft eingegangen. Durch die Größe des neutralen Zweielektronendonatoms wird ebenfalls der sterische Anspruch verändert.^[2b, 2j] An dieser Stelle kann außerdem der Einsatz verschiedener Donoratome in ein und demselben Molekül zu deutlich abweichenden sterischen, sowie elektronischen Eigenschaften führen.^[5f, 6] Eine wichtige Rolle für die elektronischen und sterischen Eigenschaften des darzustellenden *Pincer*-Komplexes spielen weiterhin die Substituenten R an den neutralen Donoratomen. Je nach Einsatz von elektronendonierenden oder elektronenakzeptierenden Substituenten werden die σ -Hinbindungen von den Haftatomen E zu dem Metallzentrum gestärkt oder geschwächt. Weiterhin kann hierdurch der sterische Anspruch variiert und somit die Reaktionssphäre am Zentralmetall beeinflusst werden.^[2b, 2j]

Weitere Variationsmöglichkeiten ergeben sich aus der Veränderung des Rückgrats eines *Pincer*-Liganden. Neben der Möglichkeit, aromatische Rückgrate einzusetzen, sind genauso alkyllische Rückgrate denkbar.^[7] Eine Substitution an den Rückgraten mit diversen Resten bringt weitere Variationsmöglichkeiten mit sich. Die Position Y kann

ein Kohlenstoffatom einnehmen, es kann hier aber auch eine Substitution durch ein alternatives Heteroatom erfolgen. Im Falle von $Y = C$ könnte auch eine Carbonylgruppe eingebaut werden, um den sterischen Anspruch der Verbindung zu verändern.^[8]

Mittels des von SHAW et al. synthetisierten 1,3-Bis[(*tert*-butylphosphino)methyl]benzol (**1**) (siehe *Abbildung 1.2*) können verschiedene Metallzentren koordiniert werden. So wurden diverse Nickel-, Palladium-, Platin-, Iridium- und auch Rhodium-(P,C,P)²-Komplexe synthetisiert.^[1]



1

Abbildung 1.2: Erster Pincer-Ligandvorläufer von SHAW et al.^[1]

Ein besonderes Potential für *Pincer*-Komplexe ergibt sich durch das Einbringen von fluorierten Alkylketten an den neutralen Haftatomen. Aus der Kombination von Flexibilität und Stabilität der *Pincer*-Verbindungen und den spezifischen Eigenschaften fluorierter Moleküle können so sehr interessante Ligandenvorläufer synthetisiert werden. Fluorierte Alkylketten des Typs $-(CH_2)_2(CF_2)_xCF_3$ ($x = 5, 7, \dots$) können im Rahmen einiger Reaktionen als Steuerelemente eingesetzt werden. Bis heute sind nur sehr wenige Beispiele von *Pincer*-Ligandenvorläufern mit solchen fluorierten Alkylketten bekannt (siehe *Abbildung 1.3*).^[9] Alle bekannten *Pincer*-Ligandenvorläufer mit längeren fluorierten Alkylketten beinhalten nicht fluorierte Einheiten (sog. *Spacer*-Gruppen), welche zwischen dem potentiellen Haftatom und dem fluorierten Rest eingebracht werden. Diese *Spacer*-Gruppen sind notwendig, um den starken induktiven Effekt (-I-Effekt) der fluorierten Einheit abzuschwächen,^[10] sodass eine Bindungsbildung mit dem Zentralmetall des späteren *Pincer*-Komplexes gewährleistet werden kann. Der erste auf diese Weise substituierte *Pincer*-Ligandvorläufer wurde von GLADYSZ et al. im Jahre 2005 vorgestellt (siehe *Abbildung 1.3, links*).^[9b]

² Kurzschreibweise für Phosphan-*Pincer*-Liganden; betitelt werden in Klammern die (potentiell) das Metallzentrum koordinierenden Haftatome, jeweils durch ein Komma getrennt; diese Schreibweise wird in dieser Arbeit durchgehend beibehalten.

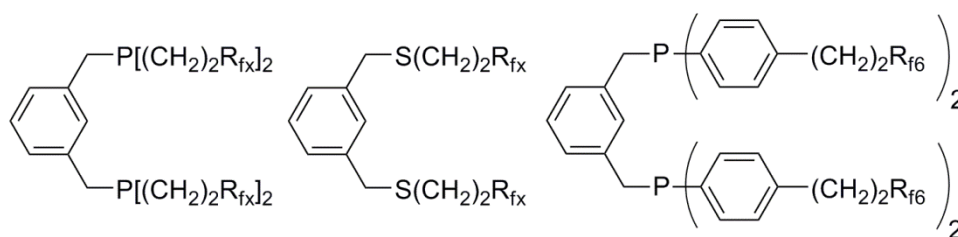


Abbildung 1.3: Erste hochfluorierte *Pincer*-Ligandenvorläufer, welche von GLADYSZ et al. sowie STUART et al. ($x = 6, 8$)³ beschrieben wurden^[9, 11].

Dieser (P,C,P)-*Pincer*-Ligandvorläufer wurde mit unterschiedlich hohen Fluoranteilen synthetisiert. Im Jahre 2008 publizierten ebenfalls GLADYSZ et al. einen weiteren hochfluorierten *Pincer*-Ligandenvorläufer, der Schwefelatome als Haft-atome trägt. Auch hier wurde an der Höhe des Fluoranteils variiert (vgl. *Abbildung 1.3, Mitte*).^[9a] Darüber hinaus existieren hochfluorierte *Pincer*-Ligandenvorläufer mit anderen *Spacer*-Einheiten. STUART et al. synthetisierten zum Beispiel einen dem (P,C,P)-*Pincer*-Ligandenvorläufer (vgl. *Abbildung 1.3, links*) ähnlichen Phosphan-*Pincer*-Ligandenvorläufer, der jedoch anstelle der Ethylen-*Spacer*-Gruppe einen Aryl-*Spacer* trägt (vgl. *Abbildung 1.3, rechts*).^[11] Außerdem findet man fluorierte (S,C,S)-*Pincer*-Ligandenvorläufer mit fluorierten Aromaten am Schwefelhaftatom anstelle der hochfluorierten Alkylketten.^[12] Die Koordination der in *Abbildung 1.3* dargestellten fluorierten *Pincer*-Ligandenvorläufer an ein Metallzentrum war jeweils im Falle von Palladium als Zentralmetall erfolgreich.^[9, 11-12]

³ R_{f6} bezeichnet eine Alkylkette mit sechs perfluorierten Kohlenstoffatomen (mit 13 Fluoratomen)

1.2 *Pincer*-Komplexe

Auf dem Gebiet der nicht fluorierten *Pincer*-Komplexe fanden in den letzten Jahren und Jahrzehnten im Gegensatz zu dem Themenkomplex der hochfluorierten *Pincer*-Komplexe intensive Untersuchungen statt. Aus der Variabilität der möglichen Ligandenvorläufer vergrößert sich auch sichtbar das Spektrum an interessanten Anwendungsgebieten.^[2a-j, 2l, 3] So können mittels *Pincer*-Komplexen nicht nur Bindungen aktiviert und gespalten,^[5a, 5c, 5d, 13] sondern ebenso neue Bindungen geknüpft werden.^[2j, 14] Darüber hinaus sind *Pincer*-Komplexe nicht nur für die Homogene Katalyse, sondern ebenfalls für enantioselektive organische Transformationen und die Aktivierung starker Bindungen von großem Interesse. Aber auch die biologische Relevanz solcher *Pincer*-Komponenten als potentielle therapeutische oder pharmazeutische Reagentien spiegelt eindeutig wieder, welches große Potential von der hohen Variabilität solcher Liganden ausgeht.^[2l]

Im Folgenden wird ein kleiner Einblick zur Reaktivität von *Pincer*-Komplexen gegeben. Die Auswahl der vorgestellten *Pincer*-Komplexe reduziert sich hier speziell auf solche, deren *Pincer*-Liganden aromatische Rückgrate tragen. Ein bekanntes Beispiel zur Dehydrogenierung von Alkanen ist der in *Abbildung 1.4* vorgestellte Iridium-(P,C,P)-*Pincer*-Komplex **2**.

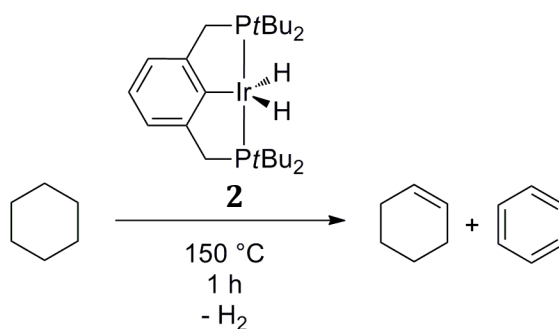


Abbildung 1.4: Dehydrogenierung von Cyclohexan mittels des Iridium-(P,C,P)-*Pincer*-Komplexes (**2**).^[13f]

Mittels des [Ir(H)₂(P,C,P)]-Komplexes (**2**) gelang GUPTA et al. die Dehydrogenierung von Cyclohexan zu Cyclohexen sowie Benzol. Aber auch die Dehydrogenierung von Methylcyclohexan oder Decalin (Decahydronaphtalen) ist mittels des Iridium-(P,C,P)-

Komplexes **2** möglich. Die Reaktionen werden bei 150 °C beziehungsweise 200 °C durchgeführt.^[13f]

Im Fokus der Forschung stehen ebenfalls Möglichkeiten zur Knüpfung von Bindungen, zum Beispiel der Ausbildung einer C-C-Bindung zwischen zwei Aromaten. Ein bekanntes Beispiel ist die *Suzuki-Kupplung*, bei der Organoboronsäuren mit Halogenaromaten palladiumkatalysiert verknüpft werden.^[15] BEDFORD et al. synthetisierten Palladium-(P,C,P)-Komplexe mit verschiedenen Substituenten am aromatischen Rückgrat, welche Anwendung als Katalysator in eben besagter *Suzuki-Reaktion* finden (siehe *Abbildung 1.5*).^[16]

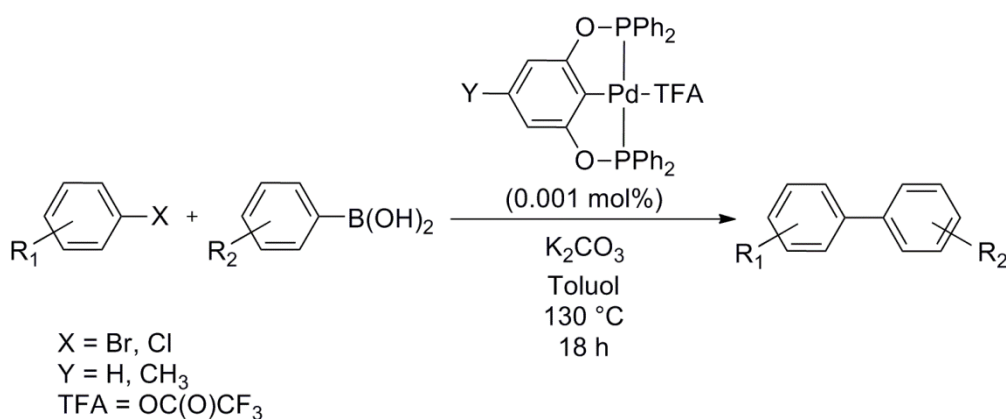


Abbildung 1.5: *Suzuki-Kupplung mittels Palladium-(P,C,P)-Pincer-Komplexen in Gegenwart einer Base.*^[16]

So gelang beispielsweise mit einem Umsatz von 92 % bei den in *Abbildung 1.6* vorgestellten Reaktionsbedingungen die Kupplung von 4-Bromoacetophenon und der Phenylboronsäure zum 4-Acetylbiphenyl. Die Umsatzzahl wurde von den Autoren für den Einsatz des Katalysators für Y = CH₃ mit 92000 bestimmt. Für Y = H wurde für die oben genannte Reaktion eine Umsatzzahl von 59000 ermittelt. Die höheren Umsatzzahlen für die methylysubstituierte Verbindung werden mit dem elektronenreicheren Palladiumzentrum begründet. Beeindruckend bei dieser Reaktion sind die durchweg sehr hohen Umsatzzahlen. Einer der Gründe hierfür wird der Einsatz eines äußerst stabilen Palladium-(P,C,P)-*Pincer*-Komplexes sein, wodurch eine hohe Lebensdauer des Katalysators gewährleistet wird.

Für die von GLADYSZ et al. publizierten hochfluorierten (P,C,P)-*Pincer*-Komplexe wurden keinerlei Angaben zu deren Reaktivitäten gemacht.^[9b] Die in *Kapitel 1.1* erwähnten hochfluorierten Palladium-(S,C,S)-*Pincer*-Komplexe sind hingegen wirksame Katalysatoren für die *Heck*-Reaktion von Aryliodid oder -bromid mit Methylacrylat (siehe *Abbildung 1.6*).^[9a]

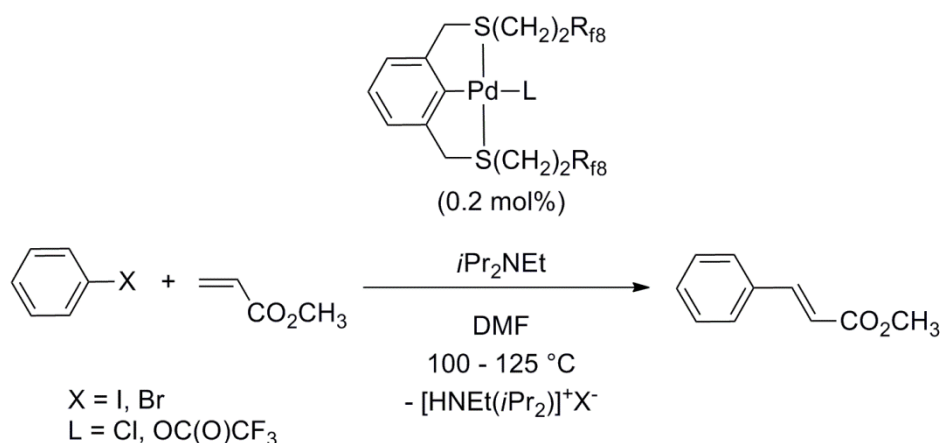


Abbildung 1.6: Palladium-(S,C,S)-Komplexe als wirksame Katalysatoren in der *Heck*-Reaktion.^[9a]

Bei Einsatz von 0.2 mol% des jeweiligen Katalysators und bei Temperaturen von 100 °C bis 125 °C konnten Produktausbeuten im organischen Lösungsmittel (DMF) von bis zu 90 % erhalten werden.^[9a]

Diese erste Einführung zur Reaktivität und Aktivität von *Pincer*-Komplexen mit aromatischen Rückgraten zeigt den weiten Bereich an Möglichkeiten auf, die sich aus dem Einsatz von *Pincer*-Komplexen ergeben. Im Rahmen der nächsten Kapitel werden weitere Beispiele das große Potential der *Pincer*-Komplexe verdeutlichen.

1.3 Hochfluorierte Verbindungen und perfluorierte Lösungsmittel

Fluor bildet starke Bindungen zu Kohlenstoff aus. Je höher der Fluoranteil je Kohlenstoffatom ist, desto stärker wird die C-F-Bindung. Aufgrund dieser sehr starken C-F-Bindung weisen fluororganische Verbindungen eine besonders hohe Stabilität und somit eine gewisse Inertheit auf.^[10, 17] Der starke elektronenziehende Einfluss einer perfluorierten Einheit beeinflusst ihre übrige chemische Umgebung stark. Unter den Molekülen eines perfluorierten Lösungsmittels bestehen nur schwache intermolekulare Kräfte, wodurch Hohlräume generiert werden. In diesem freien Volumen können kleine Moleküle eingelagert werden. Das bedeutet eine erhöhte Gaslöslichkeit im perfluorierten Lösungsmittel. Weiterhin haben perfluorierte Alkylketten eine hohe Affinität zueinander. Die Gründe dafür sind bisher nicht vollständig geklärt. Darüber hinaus ergeben sich für hochfluorierte Verbindungen Besonderheiten bezüglich der Löslichkeit in unterschiedlichen Lösungsmitteln. So wird durch einen genügend hohen Fluoranteil im Molekül die Löslichkeit in einem perfluorierten Lösungsmittel begünstigt. Die eingeschränkte Löslichkeit vieler perfluorierter Verbindungen in organischen oder wässrigen Lösungsmitteln ist bekannt. Hier wird gemeinhin von der Ausbildung einer fluorigen Phase gesprochen.^[17-18] Bei Raumtemperatur bilden zum Beispiel Toluol und Perfluormethylcyclohexan ein Zweiphasensystem. Erst bei 88 °C ist die Bildung einer Phase zu beobachten.^[18] Aus den beschriebenen Eigenschaften ergeben sich spezielle Anwendungen. Zum Beispiel ermöglicht die Löslichkeit hochfluorierter Verbindungen im perfluorierten Medium die so genannte Zweiphasenkatalyse (siehe *Abbildung 1.7*).^[18]

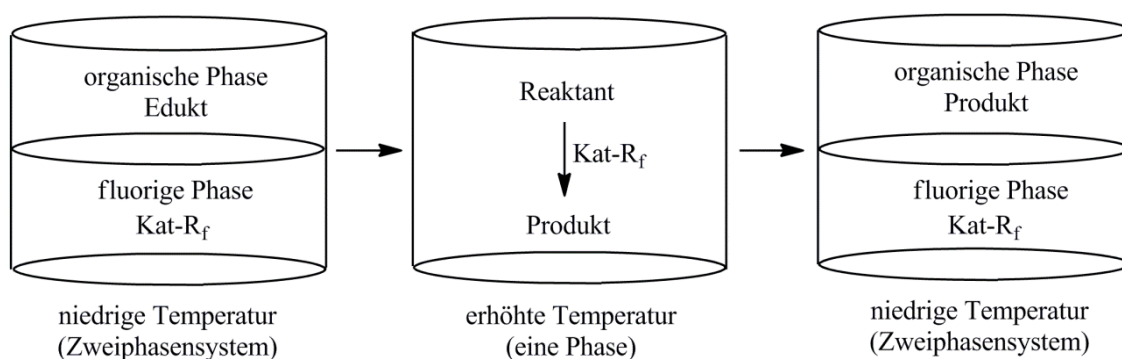


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung der Zweiphasenkatalyse mit fluoriertem Lösungsmittel.

Das umzusetzende organische Edukt wird in einem organischen Lösungsmittel, der organischen Phase, vorgelegt. Wird die Temperatur erhöht wird die Ausbildung einer Phase beobachtet und die hochfluorierte Verbindung kann in homogener Lösung eine Reaktion katalysieren. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur kann der fluoridierte Katalysator aus der fluorigen Phase wieder gewonnen werden, das organische Produkt wird in der organischen Phase vorliegen.^[10, 19]

Perfluorierte Lösungsmittel können darüber hinaus auch einen Einfluss auf die Reaktivität und die Reaktionsmechanismen haben, wie es zum Beispiel GLADYSZ et al. zeigen konnten. Der von ihnen beschriebene hochfluorierte Iridium(I)-Komplex *trans*-[Ir(Cl)(CO){P(CH₂)₂R_{f6}}₂] zeigt eine unterschiedliche Reaktivität bezüglich der oxidativen Addition von Alkyljodiden, Sauerstoff oder Wasserstoff in Perfluormethylcyclohexan im Vergleich zu dem nicht fluorierten Analogon *trans*-[Ir(Cl)(CO)(PR₂)] (R = Ph, (CH₂)₇CH₃) in diversen nicht fluorierten Solventien.^[20]

RÀBAY und BRAUN konnten weiterhin im perfluorierten Lösungsmittel unter Bestrahlung mittels des fluorierten Iridium(I)-komplexes **3** sowohl Methan bei 1 atm aktivieren als auch Cyclopentan, -hexan und -octan dehydrogenieren (siehe *Abbildung 1.8*).^[21]

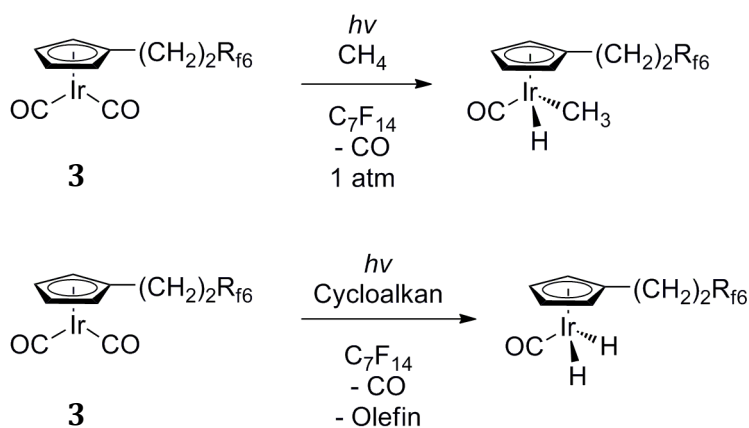


Abbildung 1.8: a) Aktivierung von Methan mittels [Ir(Cp^f)(CO)₂] (**3**) unter Bestrahlung im perfluorierten Lösungsmittel; b) Dehydrogenierung von Cycloalkanen (Cyclopentan, Cyclohexan oder Cyclooctan) unter Bestrahlung im perfluorierten Lösungsmittel.^[21]

Auf der Basis der stöchiometrischen Umsetzungen wurden photokatalytische Reaktionen entwickelt. Aus der Dehydrogenierungsreaktion von Cyclopentan beziehungsweise Cyclooctan gingen Cyclopenten beziehungsweise *cis*-Cycloocten als

Produkte hervor. Die Bestrahlung von $[\text{Ir}(\text{Cp}^f)(\text{CO})_2]$ (**3**) in Perfluormethylcyclohexan in Gegenwart von Cyclohexan führt hauptsächlich zur Bildung von Cyclohexen und in geringem Maße wird ebenfalls die Bildung von Cyclohexadien und Benzol beobachtet (siehe *Abbildung 1.9*) ($\text{C}_6\text{H}_{10}:\text{C}_6\text{H}_8:\text{C}_6\text{H}_6 = 39:3:1$).^[21]

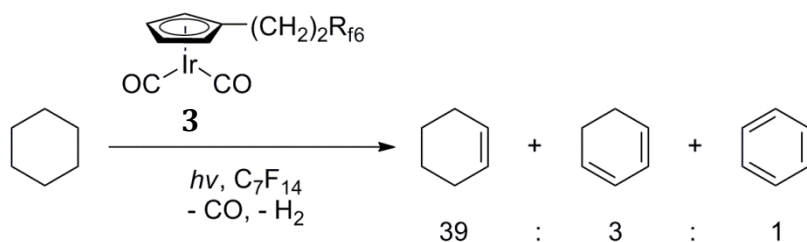


Abbildung 1.9: Bildung von Cyclohexen, Cyclohexadien und Benzol in Perfluormethylcyclohexan unter Bestrahlung von $[\text{Ir}(\text{Cp}^f)(\text{CO})_2]$ (**3**).^[21]

Mit dem nicht fluorierten Analogon $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_2]$ wurde im Perfluormethylcyclohexan hingegen auch die Alkandehydrierung erreicht.^[21] Es wurde im Gegensatz zur Dehydrogenierungsreaktion mit dem fluorierten Komplex **3** in Perfluormethylcyclohexan Cyclohexen als einziges Produkt nachgewiesen. Die Reaktion des Komplexes $[\text{Ir}(\text{Cp}^*)(\text{CO})_2]$ wurde außerdem in Cyclohexan durchgeführt. Hier wurde ebenso die Bildung von Cyclohexen nachgewiesen, aber die Reaktivität des Komplexes ist im Perfluormethylcyclohexan deutlich höher als für die Reaktion in Cyclohexan. Es wird vermutet, dass die fluorierten Einheiten einen stabilisierenden Einfluss auf die gebildeten Intermediate haben könnten.^[22] Die denkbare Bildung einer σ -Donor-Wechselwirkung zwischen dem Fluoratom der fluorierten Alkylkette und dem Zentralmetall mit einer freien Koordinationsstelle konnten sowohl GLADYSZ et al. als auch RABAY und BRAUN nicht beobachten. Was aber aus beiden Arbeiten hervor geht ist, dass durch fluorierte Liganden die Reaktivität gesteuert wird.^[20]

1.4 Zielstellung

Aufgrund der besonderen Eigenschaften hochfluorierter Verbindungen (vgl. *Kapitel 1.3*) wird im Rahmen dieser Dissertation eine neue Klasse von *Pincer*-Liganden vorgestellt. Je nach Verbindung weisen sie spezielle Eigenschaften in diversen Reaktionsmedien auf.

Im Fokus der Arbeit steht die Synthese neuartiger hochfluorierter (P,N,P)-, (P,C,P) und (O,C,O)-*Pincer*-Ligandenvorläufer. Anschließend soll die Darstellung und Charakterisierung neuer hochfluorierter *Pincer*-Komplexe erfolgen. Dabei soll die Koordination an elektronenreiche Übergangsmetalle wie Palladium, Platin oder Ruthenium, sowie an das Hauptgruppenmetall Aluminium untersucht werden.

Ein großes Interesse besteht weiterhin in dem Vergleich der Eigenschaften dieser hochfluorierten *Pincer*-Verbindungen mit ihren nicht fluorierten Analoga. Außer-dem sollen Reaktivitätsstudien mit den erhaltenen Verbindungen durchgeführt werden.

2 Synthesestrategien zur Darstellung von (P,N,P)- und (P,C,P)-*Pincer*-Ligandenvorläufern

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die Möglichkeiten zur Synthese von Dialkylchlorphosphanen und Dialkylphosphanen gegeben. Die erfolgreiche Synthese dieser Precursormoleküle ist Voraussetzung für die Synthese der entsprechenden *Pincer*-Ligandenvorläufer. An dieser Stelle werden auch die Besonderheiten hochfluorierter Moleküle detaillierter besprochen. Darüber hinaus wird eine Einführung in die Synthese von literaturbekannten (P,C,P)-*Pincer*-Ligandenvorläufern mit fluorierten Alkylketten sowie der nicht fluorierten (P,C,P)- und (P,N,P)-*Pincer*-Analoga gegeben. Weiterhin werden die Ergebnisse aus den Syntheseversuchen der (P,N,P)- bzw. (POCOP)-*Pincer*-Ligandenvorläufer mit fluorierten Alkylketten vorgestellt. Die alternativen Syntheserouten zur Darstellung von fluorierten (P,N,P)- und (P,C,P)-*Pincer*-Ligandenvorläufern werden aufgezeigt.

2.1 Einleitung

Voraussetzung für die Darstellung der gewünschten *Pincer*-Ligandenvorläufer mit Phosphordonoratomen ist die erfolgreiche Synthese der entsprechenden sekundären Phosphane. So müssen zunächst das Dialkylchlorphosphan oder das Dialkylphosphan synthetisiert werden. Prinzipiell können Dialkylchlorphosphane beispielsweise ausgehend von einer *Grignard*-Verbindung [RMgX] (R = Alkyl, X = Br, I) durch Umsetzung mit Phosphortrichlorid erhalten werden (siehe *Abbildung 2.1 A*).^[23] Nach einem Blick in die Literatur kann man allerdings häufig feststellen, dass die *Grignard*-Methode für die Herstellung von Dialkylhalogenidphosphanen wenig geeignet ist. Der Grund hierfür ist die dominante Reaktion zu trisubstituierten Phosphanen und die Bildung von Produktmischungen, welche experimentell schwer zu trennen sind.^[24] VOSKUIL und ARENS zeigten bereits, dass nicht für *n*-Alkane aber für verzweigte Alkane die *Grignard*-Methode zur Synthese dieser Dialkylhalogenidphosphane durchaus Anwendung findet.^[23]

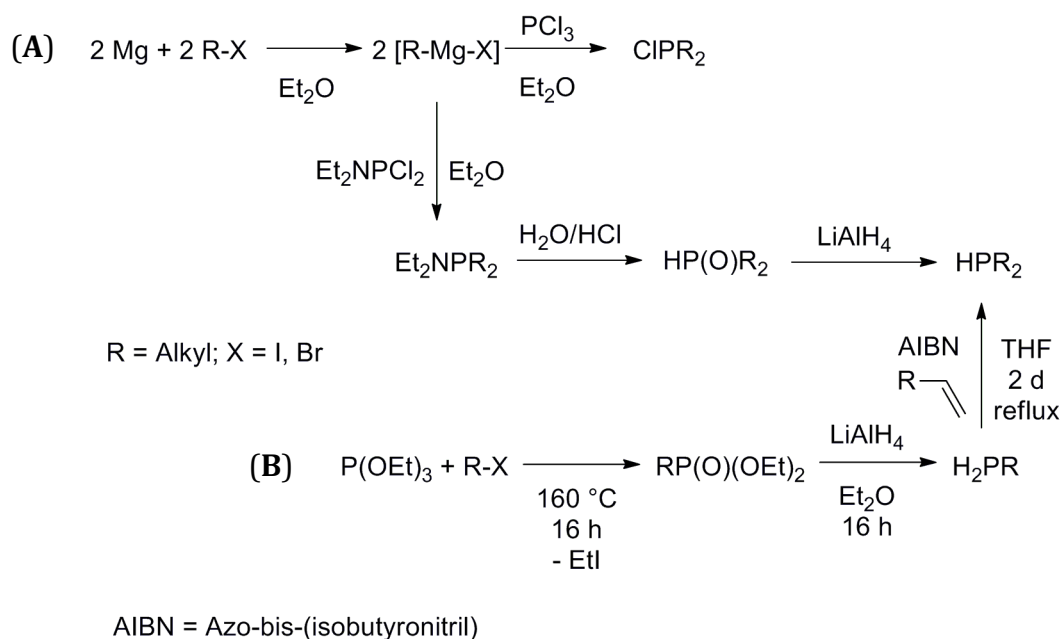


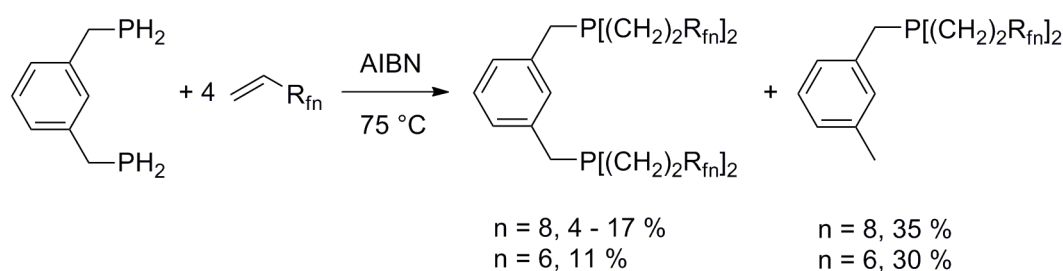
Abbildung 2.1: Übersicht über die Syntheserouten zu Dialkylchlorphosphanen sowie Dialkylphosphanen. Syntheseroute (B) speziell für fluorierte Phosphane.^[25]

Alternativ wird mittels eines *Grignard*-Reagenzes durch Umsetzung mit Diethylaminophosphordichlorid und entsprechender Aufarbeitung das gewünschte Dialkylphosphanoxid erhalten, wie es im Jahre 1985 KING und SADANANI zeigten.^[25c] Durch anschließende Reduktion kann das gewünschte Dialkylphosphan erhalten werden (siehe *Abbildung 2.1, A*).^[11] Monoalkylphosphane werden im Rahmen einer mehrstufigen Synthesekaskade ausgehend von Triethoxyphosphit durch Umsetzung mit dem entsprechenden Alkylhalogenid und anschließender Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten. Dies zeigten GLADYSZ et al. speziell am Beispiel hochfluorierter Phosphane.^[25a, 26] In einem weiteren, radikalischen Reaktionsschritt konnten die Autoren das benötigte Dialkylphosphan in 55 %iger Ausbeute synthetisieren (siehe *Abbildung 2.1, B*).

Die Darstellung von (P,N,P)- bzw. (POCOP)-*Pincer*-Ligandenvorläufern mit fluorierten Alkylketten ist bis heute in der Literatur nicht bekannt. Der erste Phosphan-*Pincer*-Ligandvorläufer des (P,C,P)-Typs mit fluorierten Alkylketten wurde von GLADYSZ et al. im Jahre 2005 synthetisiert.^[9b] Es konnten mittels radikalischer Addition die gewünschten fluorierten (P,C,P)-*Pincer*-Ligandenvorläufer in Ausbeuten (siehe *Abbildung 2.2 A*) von meist nur 4-5 %, in seltenen Fällen auch von 15-17 % erhalten werden. Im Rahmen der Synthese des (P,C,P)-*Pincer*-Ligandvorläufers mit fluorierten

Alkylketten mittels radikalischer Addition sprechen die Autoren von „unklaren Reaktionsmechanismen“, welche nicht genauer untersucht und aufgeklärt wurden.^[9b] Im Falle eines alternativen Reaktionsweges zu hochfluorierten (P,C,P)-*Pincer*-Ligandenvorläufern (siehe *Abbildung 2.2 B*) konnten die gewünschten Produkte synthetisiert werden.

(A)



AIBN = Azo-bis-(isobutyronitril)

(B)

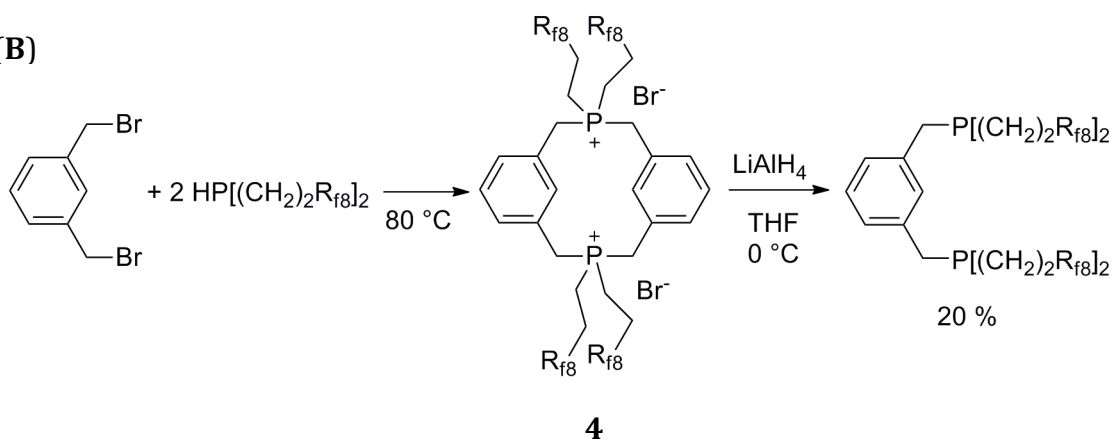


Abbildung 2.2: Synthesestrategien von (P,C,P)-*Pincer*-Ligandenvorläufern mit fluorierten Alkylketten.^[9b]

Nachdem in diversen Lösungsmitteln auch bei erhöhten Temperaturen die Umsetzung von 1,3-Bis(bromomethyl)benzol mit dem fluorierten sekundären Phosphan erfolglos verlief, wurden die beiden Edukte ohne Verwendung eines Lösungsmittels zusammen erhitzt. So wurde eine unlösliche Verbindung gebildet, die die Autoren als das Dikation **4** (vgl. *Abbildung 2.2 B*) mittels FAB-MS identifizierten. Nach Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid konnte der (P,C,P)-*Pincer*-Ligandvorläufer in 20 %iger Ausbeute erhalten werden. An diesem Beispiel wird deutlich, dass die Darstellung fluorierter Phosphan-*Pincer*-Ligandenvorläufer mit deutlichen Ausbeuteverlusten im

Vergleich zur Darstellung der nicht fluorierten Analoga einhergeht.^[1] Den Mechanismus dieser zweiten Reaktionsroute konnten GLAYSZ et al. nicht vollständig aufklären.

Eine deutlich effizientere Synthese eines (P,C,P)-*Pincer*-Ligandvorläufers gelang STUART et al. im Jahre 2011 mit einem fluorierten *Pincer*-Ligandvorläufer, der anstelle der beiden CH₂-Spacergruppen einen Arylrest trägt (siehe *Abbildung 2.3*).^[11] Ausgehend vom Dialkylphosphanoxid **5** (vgl. *Abbildung 2.3*) wird durch Umsetzung mit Natriumhydrid zunächst *in situ* ein Natriumsalz erzeugt, welches mit dem zugesetzten 2,6-Bis(bromomethyl)benzol zum gewünschten (P,C,P)-*Pincer*-Ligandvorläufer mit pentavalenten Phosphorzentren umgesetzt wird. Der Phosphanoxid-*Pincer*-Ligandvorläufer wird in 82 %iger Ausbeute erhalten. Durch Reduktion mit Trichlorsilan wird der gewünschte *Pincer*-Ligandvorläufer in 41 %iger Ausbeute synthetisiert.

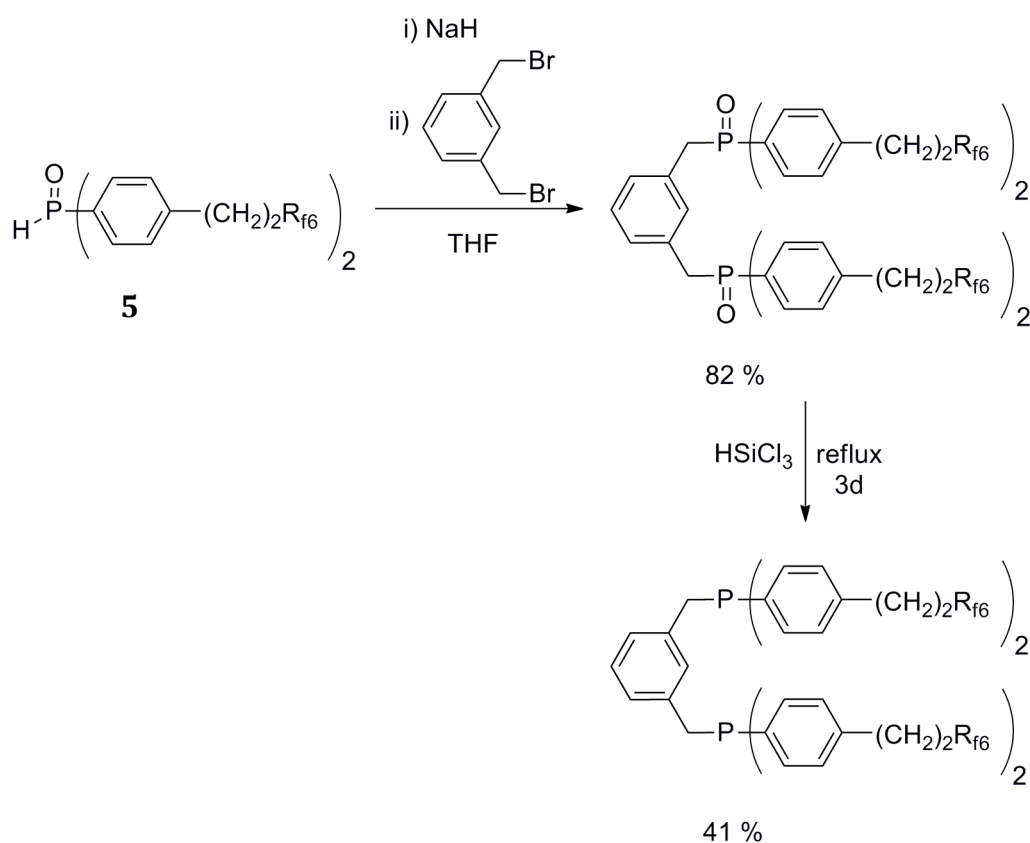


Abbildung 2.3: Synthese eines (P,C,P)-*Pincer*-Ligandvorläufers mit fluorierten Alkylketten.^[11]

Phosphanoxide der allgemeinen Struktur HP(O)R_2 (wobei $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl, ...}$), wie zum Beispiel Verbindung **5** (vgl. *Abbildung 2.3*), liegen als pentavalente Phosphorverbindungen vor, wenn am Phosphoratom elektronendonierende Substituenten wie Alkyl- oder Arylgruppen vorliegen. Werden diese allerdings durch elektronenziehende Gruppen wie zum Beispiel Perfluorarylgruppen oder CF_3 -Gruppen substituiert, so besteht ein tautomeres Gleichgewicht zwischen dieser Phosphanoxidform und der entsprechenden phosphinigen Säure (siehe *Abbildung 2.4*).^[27] Im Falle der Perfluorarylsubstituenten liegt im Festkörper ausschließlich die phosphinige Säure vor. In Lösung wird ein lösungsmittelabhängiges Tautomerengleichgewicht, begründet durch die Donorfähigkeit des Solvents, zwischen der phosphinigen Säure und der Phosphanoxidform beobachtet.

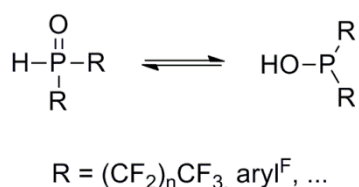


Abbildung 2.4: Tautomerengleichgewicht: Phosphanoxid – phosphinige Säure.

STUART et al. berichteten nicht vom Vorliegen einer phosphinigen Säure.^[28] Somit ist von einem den –I-Effekt der perfluorierten Kette abschwächenden Einfluss der eingebauten Phenyl-*Spacer*-Gruppen auszugehen.

Die Synthese von (POCOP)-*Pincer*-Ligandenvorläufern mit fluorierten Alkylketten ist hingegen nicht literaturbekannt. Im Falle der Synthese des nicht fluorierten (POCOP)-*Pincer*-Ligandvorläufers $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-1,3-(OPiPr}_2)_2$ zeigten MORALES-MORALES et al., dass durch die Umsetzung von Di(*iso*-propyl)chlorphosphan mit 1,3-Dihydroxybenzol in Gegenwart einer Base (DMAP = 4-(Dimethylamino)pyridin, siehe *Abbildung 2.5*) der gewünschte *Pincer*-Ligandvorläufer in 95 %iger Ausbeute synthetisiert werden kann.^[29] SALAH und ZARGARIAN veröffentlichten im Jahre 2011 eine Synthese zur Darstellung des (POCOP)-*Pincer*-Ligandvorläufers $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-1,3-(OPPh}_2)_2$ (siehe *Abbildung 2.5*) unter milden Bedingungen. 1,3-Dihydroxybenzol wird hierbei mit Triethylamin und dem Diphenylchlorphosphan in THF umgesetzt (siehe *Abbildung 2.5*).^[30]

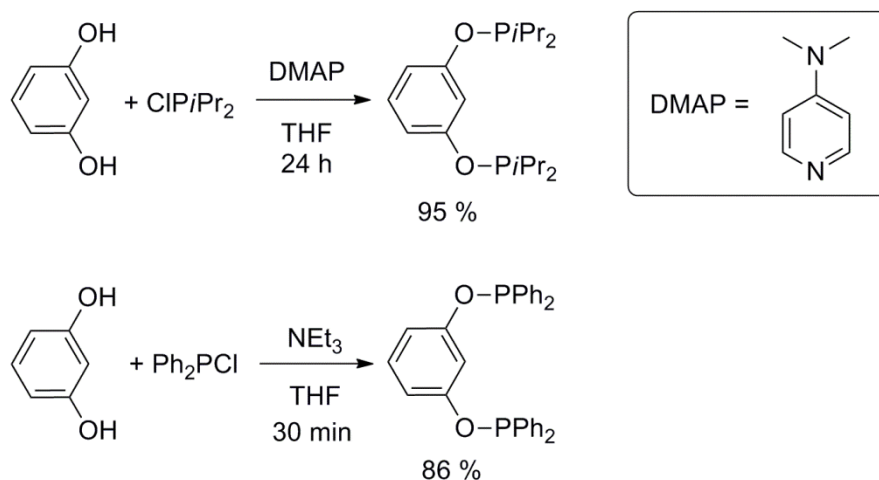


Abbildung 2.5: Synthese zweier (POCOP)-Pincer-Ligandenvorläufer.^[13j, 30]

Richtet man das Augenmerk auf die Darstellung von nicht fluorierten *Pincer*-Ligandenvorläufern des (P,N,P)-Typs so findet man auch hier, dass die Synthesen dieses Ligand-Typs gute Ausbeuten liefern. So zum Beispiel konnten MILSTEIN et al. einen (P,N,P)-*Pincer*-Ligandvorläufer mit Di-(*tert*-butyl)phosphanylsubstituenten in 79 %iger Ausbeute synthetisieren (siehe *Abbildung 2.6*).^[31] Zunächst wird in einer mehrtägigen Refluxreaktion durch Umsetzung von 1,3-Bis(chlormethyl)pyridin mit Di(*tert*-butyl)phosphan ein dikationisches Phosphoniumsalz gebildet, welches durch Zugabe von Triethylamin deprotoniert wird.

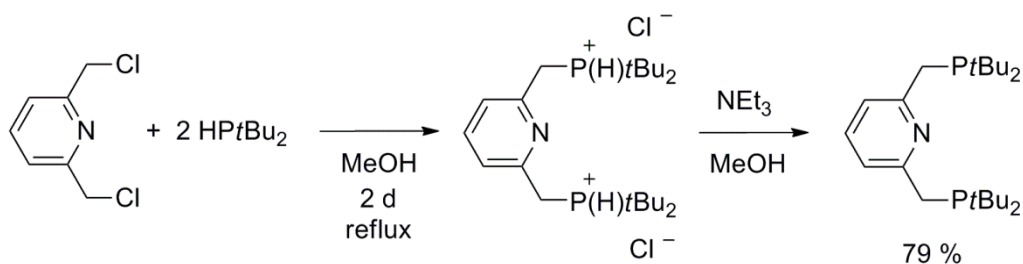


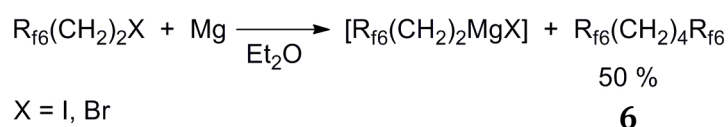
Abbildung 2.6: Synthese eines (P,N,P)-Pincer-Ligandenvorläufers.^[31]

Ausgehend von den erfolgreichen Synthesen von (P,N,P)- bzw. (POCOP)-*Pincer*-Ligandenvorläufern ohne fluorierte Alkylketten sollten die publizierten Methoden auch auf die Synthesen fluorierter Analoga übertragen werden können

2.2 Ergebnisse und Diskussion

2.2.1 Herstellung des Grignard-Reagenzes mit fluorierten Alkylketten

Grignard-Reagenzien haben sich als vielseitig verwendbare Kohlenstoff-Nucleophile erwiesen. Zur Darstellung des Chlorphosphans mit zwei fluorierten Alkylketten wurde in einem ersten Reaktionsschritt zunächst die magnesiumorganische Verbindung $[\text{IMg}(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]$ durch Direktsynthese hergestellt. Hierzu wurde das fluorierte Alkyljodid oder –bromid mit Magnesium-Metall in Diethylether zur Reaktion gebracht. Neben $[\text{IMg}(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]$ wurde in 50 %iger Ausbeute das Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsprodukt $[\text{R}_{\text{f6}}(\text{CH}_2)_4\text{R}_{\text{f6}}]$ (**6**) gebildet (siehe *Abbildung 2.7*). Die Bildung von **6** konnte durch hohe Verdünnungen und besonders langsames Zutropfen des fluorierten Halogenids in Diethylether nicht unterdrückt werden. Für die Verbindung $[\text{R}_{\text{f6}}(\text{CH}_2)_4\text{R}_{\text{f6}}]$ (**6**) wurden im ^1H -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.73$ ppm und 2.24 ppm die Resonanz-signale der alkyliischen Protonen als Multipletts im Verhältnis von 1:1 gefunden. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigte sechs Multiplettsignale, die den Fluoratomen der Alkylkette zugeordnet werden können. Das Kupplungsprodukt **6** wurde als weißer sublimierbarer Feststoff erhalten, der aus Toluol bei Raumtemperatur oder aus Diethylether bei 7 °C sehr gut auskristallisiert. So konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.



*Abbildung 2.7: Synthese eines Grignard-Reagenzes mit fluorierter Alkylkette und des Nebenprodukts $[\text{R}_{\text{f6}}(\text{CH}_2)_4\text{R}_{\text{f6}}]$ (**6**).*

Die Verbindung **6** kristallisierte als farblose Nadeln in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$. Die *Abbildung 2.8* zeigt die im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmte Struktur im Festkörper von $[\text{R}_{\text{f6}}(\text{CH}_2)_4\text{R}_{\text{f6}}]$ (**6**). Die Packung des Moleküls ist in *Abbildung 2.9* dargestellt. Das Molekül liegt auf einem Inversionszentrum. Die typische Verdrillung der fluorierten Alkylketten ist der *Abbildung 2.9* zu entnehmen.^[10] Die Fluoratome in 1,3-Stellung stoßen einander ab. Durch diese repulsiven elektrostatischen

Wechselwirkungen kommt die helikale Struktur mit der typischen Verdrillung (Verdrillungswinkel um jede C-C-Bindung etwa 13°)^[17] zustande, welche im deutlichen Gegensatz zur Struktur von Kohlenwasserstoffen steht. Kohlenwasserstoffe liegen in einer planaren Zickzack-Konformation vor. Beinhaltet ein Molekül sowohl Fluoroalkylgruppen als auch nicht fluorierte Einheiten, wie es in der Verbindung **6** der Fall ist, so beobachtet man im Kristallgitter gewöhnlich „Phasenseparation“.^[10, 17, 32]

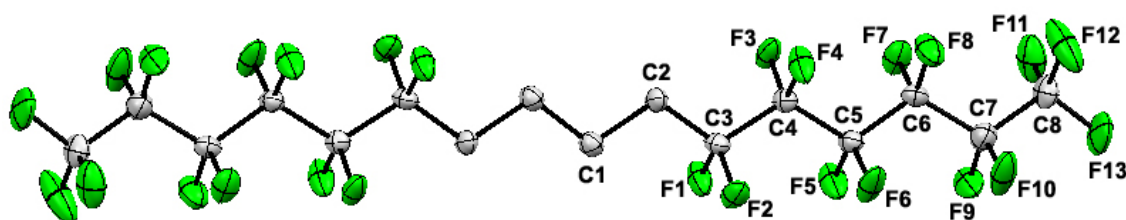


Abbildung 2.8: Struktur des C-C-Kupplungsprodukts **6** im Festkörper: *trans*-Anordnung. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Die C–C–Bindungsabstände in der fluorierten Domäne des Moleküls liegen im Bereich von 1.526(7) Å bis 1.550(6) Å. Im Gegensatz dazu liegen die C–C–Bindungsabstände in der Kohlenwasserstoffeinheit des Moleküls im Bereich von 1.517(9) Å und 1.520(6) Å. WALLIS et al. erhielten für Verbindung **6** vergleichbare Daten.^[33] Sie bestimmten für die C–C–Bindungsabstände in der fluorierten Domäne mit 1.533–1.560 Å und für die C–C–Bindungsabstände in der Kohlenwasserstoff-einheit des Moleküls Werte von 1.515(8) Å und 1.523(5) Å. Darüber hinaus wurde im Rahmen dieser Arbeit experimentell der intramolekulare Abstand zwischen F12 und F8 mit 2.698 Å bestimmt, der Abstand von F8 zu F4 beträgt 2.637 Å. Die CF–CF₂–CF₂–CF–Torsionswinkel liegen im Bereich von 174.7(4)° bis 177.9(4)°, die C–C–C–Bindungswinkel bei 115.6(4)° bis 117.4(4)°. In der Packung besitzen stets zwei Moleküle die gleiche Ausrichtung und diese beiden parallelen Moleküle stehen annähernd senkrecht zu dem nächsten fluorierten Alkylkettenpaar (siehe *Abbildung 2.9 A, B*). Intermolekular werden C–H⋯F–C–Abstände von mehr als 3 Å bis zu 3.336 Å gefunden, welche nicht für eine C–H⋯F–C–Wechselwirkung sprechen.^[33] Zwischen den CF₃–Einheiten der Alkylketten werden hingegen kurze C–F⋯F–C–Abstände von 2.896 Å gemessen (vgl. WALLIS et

al.: $\text{F}_2\text{C}-\text{F}\cdots\text{F}-\text{CF}_2$ 2.897 Å^[33]). So werden entlang der Raumrichtung lange Ketten ausgebildet.

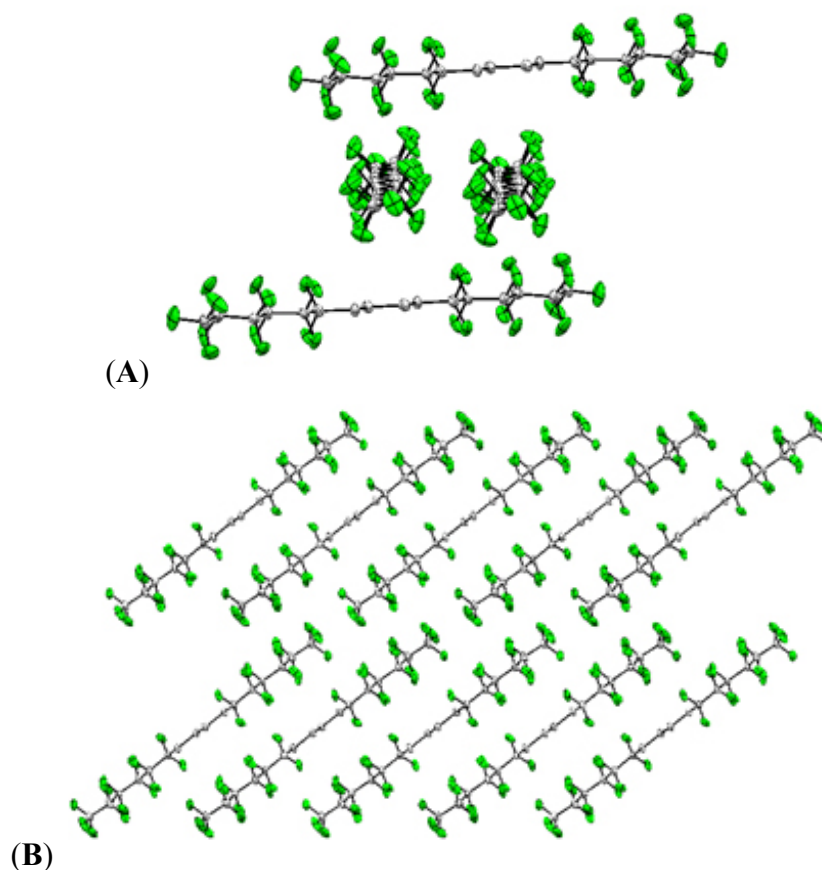


Abbildung 2.9: Struktur des C-C-Kupplungsprodukts **6** im Festkörper: (A) Verdrillung und Packung; (B) Packung.

Die Werte der gemessenen $\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}$ -Torsionswinkel und der $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ -Bindungswinkel sind mit in diversen Literaturstellen gefundenen Daten vergleich-bar.^[10, 17, 32] Einige ausgewählte intra- und intermolekulare Abstände sowie Torsions- und Bindungswinkel sind in der *Tabelle 4.1* zusammengestellt.

Tabelle 4.1: Ausgewählte im Rahmen dieser Arbeit experimentell ermittelte intra- und intermolekulare Abstände sowie Torsions- beziehungsweise Bindungswinkel in **6**.

Bindungslängen [Å]		Bindungs- und Torsionswinkel [°]	
C(1)-C(1')	1.517(9)	C(3)-C(4)-C(5)	117.4(4)
C(1)-C(2)	1.520(6)	C(4)-C(5)-C(6)	115.6(4)
C(3)-C(4)	1.550(6)	C(5)-C(6)-C(7)	115.7(4)
C(4)-C(5)	1.540(6)	C(6)-C(7)-C(8)	116.1(4)
C(5)-C(6)	1.550(6)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	174.7(4)
C(6)-C(7)	1.546(7)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	175.1(4)
C(7)-C(8)	1.526(7)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	177.9(4)
Inter- und intramolekulare Abstände [Å]			
F(12)···F(8)	2.698		
F(8)···F(4)	2.637		
F ₂ C-F···F-CF ₂	2.896		

2.2.2 Darstellung von P(Cl)[(CH₂)₂R_{f6}]₂ (**7**) und Umsetzung von **7** zu (C₆H₄)-1,3-(OP((CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂)₂ (**8**)

Durch Umsetzung der fluorierten *Grignard*-Verbindung [IMg(CH₂)₂R_{f6}] (vgl. Kapitel 2.2.1, Abbildung 2.7) mit Phosphortrichlorid in Diethylether konnte das Chlorphosphan P(Cl)[(CH₂)₂R_{f6}]₂ (**7**) synthetisiert werden (siehe Abbildung 2.10). Unter Beachtung hoher Verdünnungen, tiefer Temperaturen und durch das Zutropfen der *Grignard*-Verbindung zu der etherischen Phosphortrichloridlösung über mindestens zwei Stunden konnte das Chlorphosphan P(Cl)[(CH₂)₂R_{f6}]₂ (**7**) erhalten werden. Die Bildung von primären oder tertiären Phosphanen wird bei Einhalten der oben genannten Reaktionsbedingungen und unter Berücksichtigung der Stöchiometrie nicht beobachtet, wie es für nicht fluorierte *n*-Alkane in der Literatur häufig beschrieben wird.^[24]

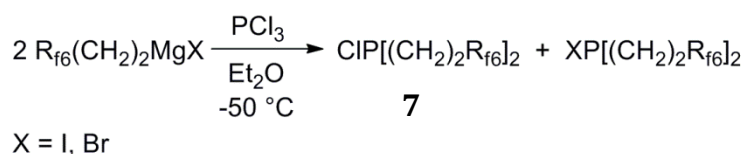


Abbildung 2.10: Darstellung von Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)chlorphosphan (7).

Eine stets auftretende Nebenreaktion ist ein Halogenaustausch (vgl. *Abbildung 2.10*). So wird die Bildung eines Brom- oder Iodphosphans, je nach eingesetztem Edukt, nachgewiesen. Vergleichbare Beobachtungen machten VOSKUIL und ARENS für die Reaktion von Phosphortrichlorid mit Isopropylmagnesiumchlorid.^[23] Hier wiesen die Autoren das Chlorphosphan nach, aber auch die Bildung des durch Halogenaustausch entstehenden Bromphosphans wird beobachtet.

Die Bildung des Chlorphosphans $\text{P}(\text{Cl})[(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]_2$ (7), sowie die Bildung der durch Halogenaustausch entstehenden Iod- und Bromphosphane konnten mittels NMR-spektroskopischer Methoden nachgewiesen werden. Mittels ESI-Massenspektrometrie wurden außerdem Hinweise auf die Bildung sowohl des Chlorphosphans $\text{P}(\text{Cl})[(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]_2$ (7) als auch des Iod- beziehungsweise Bromphosphans ($\text{P}(\text{X})[(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]_2$ X = I, Br) gefunden. Es muss angemerkt werden, dass mit Hilfe der ESI-TOF-Massenspektrometrie jeweils die Oxide detektiert wurden, da ESI-TOF-Messungen nicht unter inerten Bedingungen durchgeführt werden. Aufgrund der vor den ESI-TOF-Messungen aufgenommenen NMR-Spektren kann die Bildung der Phosphanoxide zu entsprechendem Zeitpunkt eindeutig ausgeschlossen werden. Die Multiplettsignale im ^1H -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.49$ ppm sowie 0.91 ppm im Verhältnis von 1:1 wurden den alkyischen Protonen zugeordnet. Das Resonanzsignal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 102.2$ ppm konnte dem Phosphoratom des Chlorphosphans 7 zugeordnet werden. GLADYSZ et al. beobachteten eine ähnliche chemische Verschiebung für ein Chlorphosphan mit zwei CF_2 -Gruppen mehr in der Alkylkette ($\delta = 104$ ppm).^[25a] Das im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte $\text{P}(\text{Cl})[(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]_2$ (7) ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Lagerung von Verbindung 7 ist nicht möglich.

Durch sofortige Umsetzung von $\text{P}(\text{Cl})[(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]_2$ (**7**) mit 1,3-Dihydroxybenzol in Gegenwart von Triethylamin beziehungsweise durch die Umsetzung von **7** mit 1,3-Bis(trimethylsiloxy)benzol^[34] in Toluol konnte der (POCOP)-*Pincer*-Ligandvorläufer $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-1,3-(OP}((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2$ (**8**) synthetisiert werden. Nach drei Tagen konnte die Verbindung **8** NMR-spektroskopisch in Spuren nachgewiesen werden (siehe *Abbildung 2.11*).

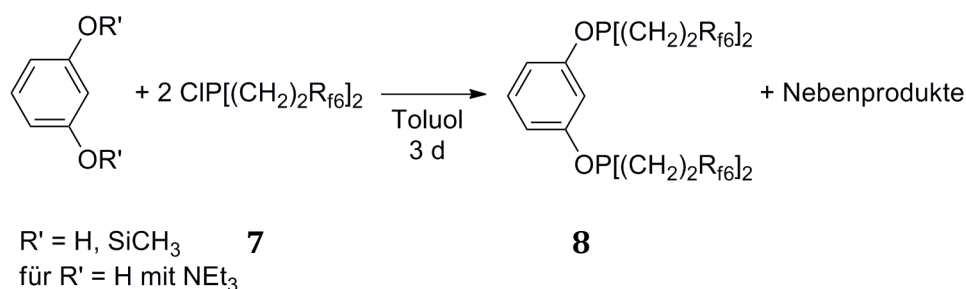


Abbildung 2.11: Synthese von $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-1,3-(OP}((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2$ (**8**).

Im Falle der in Anlehnung an die Literatur durchgeführten Umsetzung von $\text{P}(\text{Cl})[(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]_2$ (**7**) mit 1,3-Dihydroxybenzol wurden nach drei Tagen in der Reaktionsmischung neben dem $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-1,3-(OP}((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2$ (**8**) 1,3-Dihydroxybenzol und weitere nicht identifizierte Nebenprodukte gefunden. Diese Beobachtungen stehen in deutlichem Gegensatz zur Synthese nicht fluorierter (POCOP)-Analoge.^[13j, 30] Literaturbekannte Synthesen nicht fluorierter (POCOP)-*Pincer*-Ligandenvorläufer verliefen in 86%iger beziehungsweise 95%iger Ausbeute. Auf dem alternativen Syntheseweg ausgehend von $\text{P}(\text{Cl})[(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]_2$ (**7**) durch Umsetzung mit 1,3-Bis(trimethylsiloxy)benzol^[34] in Toluol wurde nach drei Tagen neben geringen Mengen der Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-1,3-(OP}((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2$ (**8**) eine Vielzahl nicht identifizierbarer Nebenprodukte detektiert. Die Verbindung **8** konnte mittels NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Neben den Resonanzsignalen im ^1H -NMR-Spektrum für die aromatischen Protonen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.01$ ppm bis 6.84 ppm konnten für die Alkylprotonen der Ketten Multiplettsignale bei $\delta = 0.89$ ppm und 1.36 ppm detektiert werden. Die Protonensignale stehen im Verhältnis von 3:8:8. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lieferte für die Phosphoratome von $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-1,3-(OP}((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2$ (**8**)

ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 174.6$ ppm. Aufgrund des nicht trennbaren Produktgemisches wurde **8** nicht isoliert.

Weitere Versuche, Verbindung **8** mit entsprechenden Metallvorläuferkomplexen umzusetzen, um eine mögliche Koordination des Zentralmetalls zu untersuchen, wurden bedingt durch den Umsatz und die schwer zu realisierende Aufarbeitung des fluorierten (POCOP)-Ligandvorläufers (C₆H₄)-1,3-(OP((CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂)₂ (**8**) nicht unternommen.

2.2.3 Darstellung der Verbindungen P(H)(O)[(CH₂)₂R_{f6}]₂ (**9**), P(H)[(CH₂)₂R_{f6}]₂ (**10**) und {LiP[(CH₂)₂R_{f6}]₂}Et₂O (**11**) zur Synthese der (P,N,P)-Ligandenvorläufer **12** und **13**

2.2.3.1 Darstellung von Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)phosphanoxid (**9**)

Die Verbindung P(H)(O)[(CH₂)₂R_{f6}]₂ (**9**) konnte in Anlehnung an die in *Kapitel 2.1* vorgestellte Synthese von KING und SADANANI (vgl. *Abbildung 2.6*) in guten Ausbeuten synthetisiert werden (siehe *Abbildung 2.12*).^[25c] Die fluorierte Grignard-Verbindung [IMg(CH₂)₂R_{f6}] wurde in einem ersten Reaktionsschritt mit Diethylaminophosphordichlorid umgesetzt. Mittels saurer Hydrolyse wurde die Schutzgruppe in einem weiteren Schritt entfernt. Die blassgelbe luftstabile Verbindung P(H)(O)[(CH₂)₂R_{f6}]₂ (**9**) konnte in 60 %iger Ausbeute synthetisiert werden.

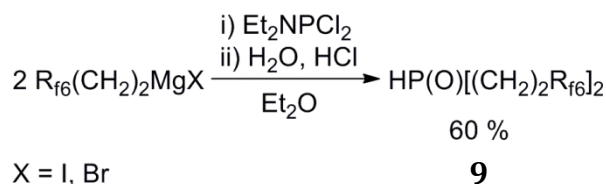


Abbildung 2.12: Synthese von Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)phosphanoxid (**9**).

Im ¹H-NMR-Spektrum von **9** fand man ein Dublettsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.59$ ppm mit einer für das Phosphanoxid **9** charakteristischen Kopplungskonstante ¹J_{HP} = 570 Hz. Sowohl die chemische Verschiebung als auch die

Signalaufspaltung zu einem Dublett bestätigt, dass der elektronen-ziehende Effekt der CF₂-Gruppen durch die beiden CH₂-Gruppen soweit abgeschwächt wird, dass das Tautomerengleichgewicht (vgl. *Abbildung 2.3*) auch in Lösung vollständig auf der Seite des Phosphanoxids P(H)(O)[(CH₂)₂R₆]₂ (**9**) liegt. Für die phosphinige Säure würde im ¹H-NMR-Spektrum ein breites Singulett detektiert werden.^[27, 35] Des Weiteren fand man die Resonanzsignale für die Alkylprotonen von **9** in Form von Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.08$ ppm beziehungsweise 2.09 ppm im Verhältnis von 1:1. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum wurde für das Phosphoratom von **9** bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 34.24$ ppm das Resonanzsignal detektiert. Korrekte Daten aus der Elementaranalyse bestätigen die erfolgreiche Synthese des Dialkylphosphanoxids **9**.

2.2.3.2 Darstellung von Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)phosphan (10)

Die Verbindung $\text{P(H)(O)[(CH}_2)_2\text{R}_{f6}]_2$ (**9**) konnte mit Lithiumaluminiumhydrid umgesetzt werden, um in guter Ausbeute $\text{P(H)[(CH}_2)_2\text{R}_{f6}]_2$ (**10**) zu erhalten (siehe *Abbildung 2.13*).

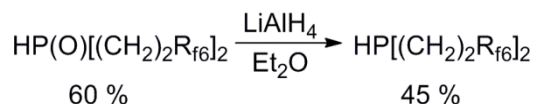


Abbildung 2.13: Synthese von Bis(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-tridecafluorooctyl)phosphan (**10**).

Ein charakteristisches Dublett-von-Quintett-Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.30$ ppm wurde im ^1H -NMR-Spektrum für das Proton direkt am Phosphoratom im Dialkylphosphan **10** gefunden.^[25a] Es wurde eine Kopplungs-konstante mit $^1J_{\text{HP}} = 198$ Hz bestimmt. Die Multiplettsignale resultierend aus den Resonanzen der Alkylprotonen lagen bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 1.11$ ppm und 1.74 ppm im Verhältnis 1:1. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -66.08$ ppm für das Phosphoratom des Dialkylphosphans **10** detektiert. Zudem wurde für das Ion $[\text{M}+\text{K}^+]$ die akkurate Masse für mittels ESI-TOF ermittelt, und auch die Elementaranalyse unterstreicht anhand der korrekten Daten die Bildung von **10**. Die analytischen Daten des synthetisierten $\text{P}(\text{H})[(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{R6}}]_2$ (**10**)

stimmen mit den literaturbekannten Daten für diese Verbindung überein.^[25a] Mit einer Ausbeute von 45 % kann gut an die literaturbekannte Ausbeute ausgehend von der in der Einleitung vorgestellten Syntheseroute angeschlossen werden (vgl. *Abbildung 2.1 B*).^[25a] Jedoch ist der Syntheseaufwand im Vergleich zu der Literatursynthese deutlich geringer.

2.2.3.3 Darstellung des Lithium-bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)phosphanids (11)

Eine Alternative zur Synthese von phosphororganischen Verbindungen stellt die Umsetzung eines Lithiumdialkylphosphanids mit einem Organylhalogenid dar.^[36] Das Lithium-bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)phosphanid (**11**) wurde ausgehend von Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)phosphan (**10**) durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium in Diethylether in der Kälte hergestellt (siehe *Abbildung 2.14*). Es wurde eine Lithiumverbindung erhalten, die mittels NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert wurde.

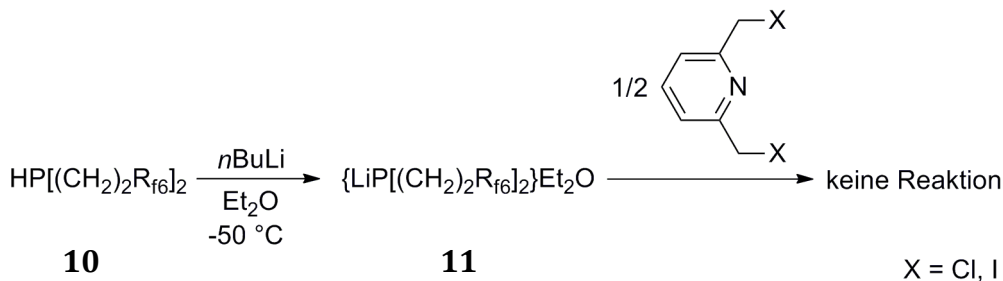


Abbildung 2.14: Synthese des Lithiumdialkylphosphanids 11.

Im ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **11** traten Resonanzsignale, welche den alkyliischen Protonen zugeordnet werden, bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 1.72$ ppm und 2.25 ppm als Multiplettsignale im Verhältnis von 1:1 auf. Für die Protonen des koordinierten Diethylethermoleküls wurden ein Quartettsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.38$ ppm, sowie ein Triplettsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.12$ ppm detektiert. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigte zwei Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta = -23.4$ ppm und $\delta = -26.1$ ppm im

Verhältnis von 1:2. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wurden sechs Multiplettsignale detektiert, welche sich den Fluoratomen der fluorierten Alkylketten zuordnen lassen.

Aus einer Vielzahl an Literatur kann entnommen werden, dass je nach Temperatur und Lösungsmittel die jeweiligen Lithiumphosphanide nicht als Monomer, sondern als Dimere, Trimere, Tetramere oder auch als Gemisch aus Dimer und Monomer vorliegen können.^[37] Die Lithiumdialkylphosphanide sind in Lösung auch bei extremen Bedingungen stabil.^[38] Eine solche Beobachtung machten ebenfalls MOLENDI et al. im Falle des Lithiumdiphenylphosphanids, welches als über Wochen im Festkörper stabil beschrieben wird. Im Gegensatz dazu berichten die Autoren außerdem von dem analogen Kaliumphosphanid, das äußerst instabil ist.

2.2.3.4 Darstellung der (P,N,P)-Ligandenvorläufer $(\text{NC}_5\text{H}_3)\text{-1,3-}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)$ (**12**) und $(\text{NC}_5\text{H}_3)\text{-1,3-}(\text{CH}_2\text{P}((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)$ (**13**)

Das Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)phosphanoxid (**9**) wurde im Rahmen dieser Arbeit für Versuche zur Herstellung von der Verbindung $(\text{NC}_5\text{H}_3)\text{-1,3-}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)$ (**12**) mit pentavalenten Phosphorzentren herangezogen (siehe *Abbildung 2.15*). Dazu wurde die Verbindung $\text{P}(\text{H})(\text{O})[(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]_2$ (**9**) mit Kaliumhydrid umgesetzt. Unter Wasserstoffentwicklung wurde das Kaliumsalz synthetisiert, welches *in situ* mit 2,6-Bis(iodmethyl)pyridin umgesetzt wird. 2,6-Bis(iodmethyl)pyridin wurde ausgehend von 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin durch Umsetzung mit Kaliumiodid in Aceton in einer von der Literatur abweichenden Synthese in 86 %iger Ausbeute erhalten.^[39]

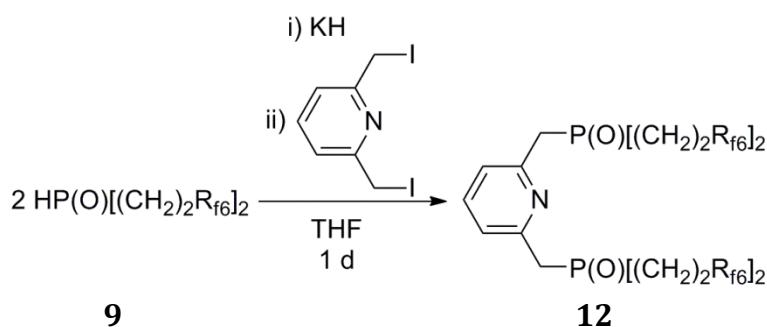


Abbildung 2.15: Synthese von $(\text{NC}_5\text{H}_3)\text{-1,3-}(\text{CH}_2\text{P}(\text{O})((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)$ (**12**).

Das Produkt (NC₅H₃)-1,3-(CH₂P(O)((CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂)₂ (**12**) wurde mittels NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie charakterisiert. Im ¹H-NMR-Spektrum wurden für die aromatischen Protonen Multiplettsignale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.25$ ppm detektiert. Die Dublettsignale mit $^2J_{\text{HP}} = 10.6$ Hz, welche den benzyllischen Protonen zugeordnet werden, lagen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.71$ ppm. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum war das Resonanzsignal des Phosphoratoms von

(NC₅H₃)-1,3-(CH₂P(O)((CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂)₂ (**12**) bei $\delta = 45.9$ ppm zu finden. Die akkuraten Massen aus ESI-TOF-Messungen für [M+H⁺], [M+Na⁺], sowie für [M+K⁺] bestätigen die Bildung von **12**. Der Umsatz zu Verbindung **12** lag bei 5 %. Das im ersten Schritt dieser Synthese gebildete Kaliumsalz könnte in Lösung instabil sein, um unter den gegebenen Bedingungen einen vollständigen Umsatz zu realisieren.

Die analoge Verbindung mit trivalenten Phosphorzentren (NC₅H₃)-1,3-(CH₂P((CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂)₂ (**13**), die für weitere Umsetzungen mit Übergangsmetallkomplexen zu potentiellen (P,N,P)-*Pincer*-Komplexen eingesetzt werden soll, konnte durch Reduktion von (NC₅H₃)-1,3-(CH₂P(O)((CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂)₂ (**12**) nicht erhalten werden. Hierzu wurden diverse Untersuchungen unter Einsatz von Trichlorsilan, Lithiumaluminiumhydrid und Hexachlordisilan durchgeführt. Keine der Umsetzungen führte zu dem gewünschten Produkt **13**. Erfolgreich verliefen jedoch zwei unterschiedliche Syntheserouten jeweils ausgehend vom Bis((di-(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)phosphan (**10**)) (siehe *Abbildung 2.16*).

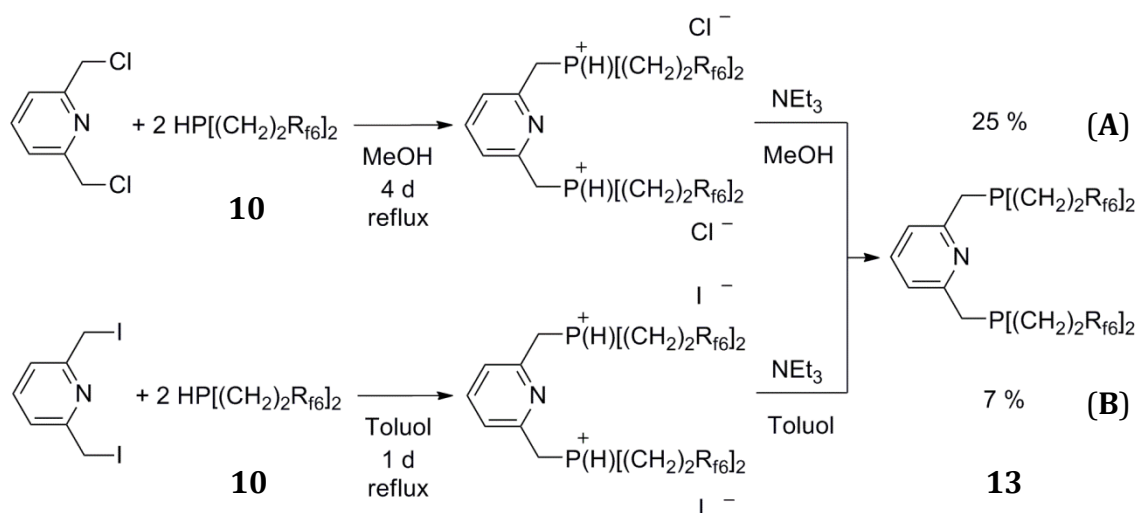


Abbildung 2.16: Syntheserouten zu $(\text{NC}_5\text{H}_3)\text{-1,3-}(\text{CH}_2\text{P}((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)_2$ (**13**).

Durch Umsetzung des Dialkylphosphans $\text{P}(\text{H})[(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]_2$ (**9**) mit 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin in Methanol unter refluxierenden Bedingungen konnte das Diphosphoniumsalz (vgl. *Abbildung 2.16*) nach vier Tagen erhalten werden. Dieses wurde mit Triethylamin umgesetzt und das Produkt wird in 25 %iger Ausbeute erhalten. Alternativ konnte $(\text{NC}_5\text{H}_3)\text{-1,3-}(\text{CH}_2\text{P}((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)_2$ (**13**) durch Reaktion von **10** mit 2,6-Bis(iodomethyl)pyridin in Toluol und anschließender Umsetzung des auch hier entstehenden Diphosphoniumsalzes mit Triethylamin erhalten werden. Die Ausbeute für diese Syntheseroute betrug 7 %. Das Produkt $(\text{NC}_5\text{H}_3)\text{-1,3-}(\text{CH}_2\text{P}((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)_2$ (**13**) wurde mittels NMR-Spektroskopie, massenspektrometrischer Untersuchungen, sowie mittels Elementaranalyse charakterisiert. In beiden vorgestellten Reaktionen entstand in großem Maße ein nahezu unlösliches Nebenprodukt. NMR-spektroskopische Untersuchungen äußerst niedrig konzentrierter Lösungen dieses Nebenprodukts in deuteriertem Acetonitril, sowie die Durchführung von Elementaranalysen wiesen auf die Bildung eines Salzes hin, welches nicht nur das gewünschte (P,N,P)-Pincer-Gerüst, sondern außerdem Triethylamingruppen trägt.

Im ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung **13** lagen die Resonanzsignale der alkyliischen Protonen bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 0.78$ ppm und 2.22 ppm als Multiplettsignale vor. Für die aromatischen Protonen wurden Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 6.39$ ppm bis 6.84 ppm gefunden. Die Signale stehen im Verhältnis von 8:8:3. Die chemische Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum resultierend aus der Resonanz des Phosphoratoms von Verbindung **13** wurde bei

$\delta = 23.5$ ppm detektiert. Die akkurate Masse aus ESI-TOF-Messungen für das Molekölion $[M^+]$ sowie die experimentell bestimmten Werte aus den Elementaranalysen stimmen sehr gut mit den jeweils berechneten Werten überein.

Eine Vielzahl von Reaktionsparametern und Aufarbeitungsschritten mussten variiert werden, um die angegebenen Ausbeuten erhalten zu können. Reaktion **B** (vgl. *Abbildung 2.16*) läuft in THF beispielsweise nicht ab, auch nicht bei sehr langen Reaktionszeiten. Deshalb wurde das höhersiedende Toluol als Lösungsmittel gewählt. Auch der Einsatz alternativer Basen (zum Beispiel DBU⁴) konnte keine höheren Ausbeuten des Produkts liefern, obwohl in diesem Fall die Bildung von Salzen ausgeschlossen werden kann.

Setzt man das Lithiumdialkylphosphanid **11** mit 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin um, so erwartet man die Entstehung des entsprechenden (P,N,P^{III})-*Pincer*-Ligandvorläufers unter Bildung von Lithiumchlorid. Es konnte jedoch keine Reaktion, weder bei Raumtemperatur noch bei erhöhter Temperatur, beobachtet werden. Gleiche Beobachtungen werden bei der Umsetzung des Lithiumdialkylphosphanids **11** mit 2,6-Bis(iodmethyl)pyridin gemacht.

Anhand dieses Kapitels wird deutlich, dass die Synthesen von Verbindungen mit fluorierten Alkylketten, insbesondere von hochfluorierten Phosphanen nicht trivial sind. Die Übertragbarkeit der bekannten Syntheserouten für Alkylphosphane ist nicht gegeben.

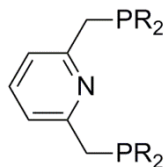
⁴ Diazabicycloundecen

3 Ruthenium-(P,N,P)-Komplexe zur Dehydrogenierung von Alkanen

Die katalytische Dehydrogenierung von Alkanen zur selektiven Darstellung von Alkenen stellt eine große Herausforderung in der Synthesechemie dar.^[13b] Im industriellen Maßstab ist die Alkandehydrogenierung auf die Verwendung von heterogenen Katalysatoren beschränkt, wobei hohe Temperaturen im Bereich von 400 °C bis 600 °C notwendig sind.^[40] Folglich ist die effektive homogene Dehydrogenierung von Alkanen unter relativ milden Bedingungen ein wünschenswerter Prozess. Vor allem Iridium-*Pincer*-Komplexe haben sich auf diesem Gebiet bewährt.^[13b, 13c, 13j, 41] Im Rahmen dieser Arbeit wurde *in situ* ein gegenüber Cyclooctan reaktiver, hochfluorierter Ruthenium-(P,N,P)-Komplex entwickelt. Reaktivitätsstudien im fluorierten und nicht fluorierten Lösungsmittel wurden durchgeführt. Die Ergebnisse aus diesen Experimenten werden in diesem Kapitel vorgestellt und diskutiert.

3.1 Einleitung

Von dem ersten (P,N,P)-*Pincer*-Ligandvorläufer des in *Abbildung 3.1* dargestellten Typs berichtete ZIESSSEL im Jahre 1989.^[42]



R = Alkyl, Phenyl

Abbildung 3.1: Allgemeine Struktur eines (P,N,P)-*Pincer*-Ligandvorläufers.^[42]

Das große Potential der (P,N,P)-*Pincer*-Komplexe entdeckten MILSTEIN et al., die diesen neutralen *Pincer*-Liganden in der Organometallchemie populär machten, sei es auf dem Gebiet der C-H-Bindungs- oder der H-H-Bindungsaktivierung^[5a, 5e, 31, 43], für die Umsetzung von Alkoholen zu Estern^[5f, 44] beziehungsweise der Umsetzung von Estern zu Alkoholen^[6b] oder für die N-H-Bindungsaktivierung^[5c, 5d]. Von großer Bedeutung ist der kooperierende Einfluss des (P,N,P)-*Pincer*-Liganden, welcher sich im

Zuge der Reaktivitätsuntersuchungen der Ruthenium-(P,N,P)-*Pincer*-Komplexe heraus stellte.^[5d-f, 6b] Das (P,N,P)-Rückgrat des Liganden kann dearomatisiert werden, indem eine der Methylengruppen deprotoniert wird (siehe *Abbildung 3.2*).^[2c]

Bedeutende Anwendungen unter Ausnutzung der reversiblen, chemischen Umwandlung des (P,N,P)-Gerüsts beinhalten die N-H-Bindungsaktivierung von Aminen.^[5d] Der dearomatisierte Komplex **14** kann eine chemische Bindung durch Kooperation zwischen dem Zentralmetall und dem Liganden unter Aromatisierung des Rückgrates aktivieren, ohne dass die Oxidationsstufe am Zentralmetall verändert wird.^[5e] So gelangen MILSTEIN et al. zum einen die Koordination von Ammoniak am Ruthenium, und zum anderen konnte die N-H-Bindung diverser Amine gespalten werden (siehe *Abbildung 3.2*).^[5d]

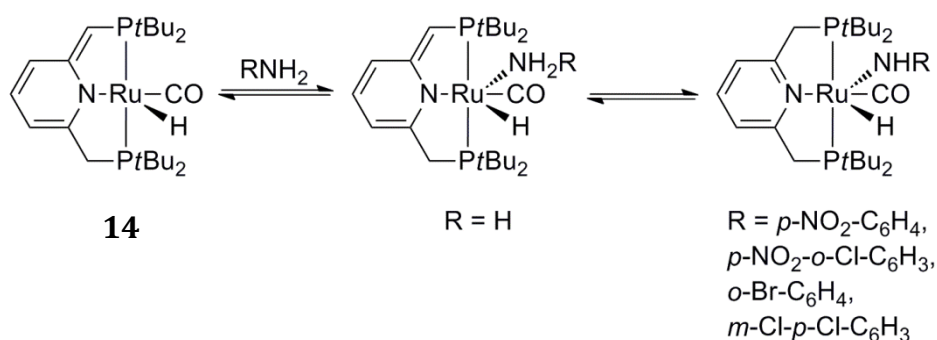


Abbildung 3.2: N-H-Bindungsaktivierung von Aminen an Ruthenium mittels Metall-Ligand-Kooperation.^[5d]

Solche Deprotonierungs- und damit Dearomatisierungsreaktionen sind mit den entsprechenden (P,C,P)-*Pincer*-Liganden erschwert, da eine Dearomatisierung des aromatischen Ringes aufgrund der höheren Resonanzenergie des Benzolgerüsts im Vergleich zu Pyridin ungünstig ist.^[45]

Der erste effektive Katalysator zur Transferhydrierung von Ketonen ist allerdings ein Ruthenium-(P,C,P)-*Pincer*-Komplex. Dieser von FOGG et al. synthetisierte Komplex trägt Cyclohexylreste an den Phosphorhaftatomen.^[46] Die hohe σ -Donorfähigkeit dieser Phosphanliganden resultiert in einem elektronenreichen Komplex. Der Katalysator weist dadurch eine hohe Stabilität und Rigidität auf, was die Reaktivität deutlich einschränkt.

Die bis heute einzigen Ruthenium-(P,C,P)-*Pincer*-Komplexe, welche speziell auf dem Gebiet der Alkandehydrierung von Interesse sind, wurden von RODDICK et al. erstmals im Jahre 2011 publiziert.^[13e, 47] Mittels des kurzlebigen Ruthenium-(P,C,P)-Komplexes (siehe *Abbildung 3.3*) kann Cyclooctan mit einer Umsatzfrequenz von 14/h⁻¹ akzeptorfrei dehydriert werden.

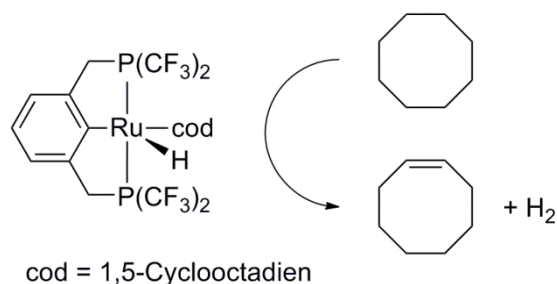


Abbildung 3.3: Effektiver, kurzlebiger, fluorhaltiger Katalysator zur Dehydrierung von Cyclooctan.^[13e]

Für die Funktionalisierung von Alkanen wurden Ruthenium-(P,N,P)-*Pincer*-Komplexe bis heute nicht verwendet. Die Synthese eines fluorierten (P,N,P)-*Pincer*-Komplexes und dessen Umsetzung mit Cycloalkanen ist für diese Arbeit von Interesse. Aus der Kombination des flexiblen Rückgrats und der schwachen elektronenziehenden Eigenschaften der fluorierten Alkylketten an den Phosphorhaftatomen des verwendeten *Pincer*-Ligandvorläufers kann ein interessanter und für die Dehydrierung effektiver *Pincer*-Komplex resultieren. Aufgrund der zu erwartenden Unterschiede bezüglich der Löslichkeit eines hochfluorierten (P,N,P)-Komplexes im perfluorierten sowie im nicht fluorierten Lösungsmittel kann außerdem ein Vergleich der Reaktionsmodi bezüglich einer möglichen Dehydrierung erfolgen. Es kann angenommen werden, dass der entsprechende Ruthenium-(P,N,P)-Komplex weniger zur koordinativen Absättigung neigt und so verbesserte Reaktivität gegenüber den starren (P,C,P)-Komplexen erwarten lässt.^[48]

3.2 Ergebnisse und Diskussion

Ein Gemisch aus der Verbindung $(\text{NC}_5\text{H}_3)\text{-1,3-(CH}_2\text{P}((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)_2$ (**13**) und dem Komplex $[\text{Ru}(\text{2Me-C}_3\text{H}_4)_2(\text{cod})]$ vermag die akzeptorlose Dehydrogenierung von Cyclooctan unter Bildung von Wasserstoff (siehe *Abbildung 3.4*). Die Identität des aktiven Ruthenium-(P,N,P)-Komplexes ist unklar.

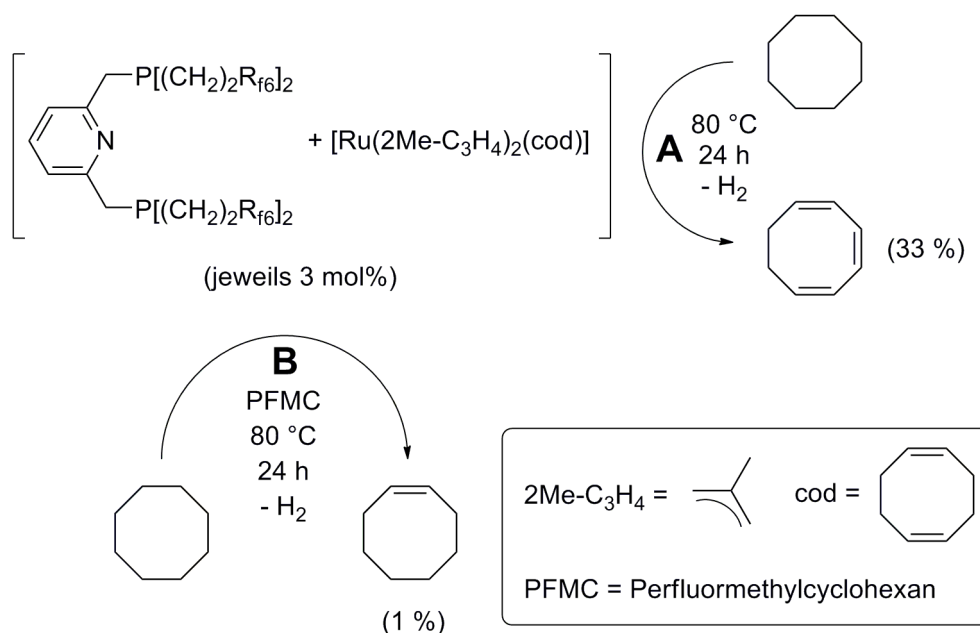


Abbildung 3.4: Akzeptorlose Dehydrogenierung von Cyclooctan ohne Lösungsmittel in Cyclooctan (**A**), beziehungsweise in Perfluormethylcyclohexan (**B**).

Die Dehydrogenierungsreaktionen wurden jeweils bei 80 °C über 24 Stunden beobachtet. In jedem Fall wurden 3 mol% des Komplexes $[\text{Ru}(\text{2Me-C}_3\text{H}_4)_2(\text{cod})]$ sowie von $(\text{NC}_5\text{H}_3)\text{-1,3-(CH}_2\text{P}((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)_2$ (**13**) eingesetzt.

In Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel wurde die Bildung unterschiedlicher Produkte beobachtet. In Perfluormethylcyclohexan wurde die Bildung von Cycloocten als einziges Produkt nachgewiesen. Der Umsatz lag bei 1 % Cycloocten, was für die Dehydrogenierungsreaktion im Perfluormethylcyclohexan eine Umsatzzahl von $\text{TON} = 0.3$ bedeutet. Die Bildung von Wasserstoff konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen werden. Hierfür wurde ein Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.57$ ppm detektiert. Aufgrund der geringen Löslichkeit des eingesetzten Komplexes $[\text{Ru}(\text{2Me-C}_3\text{H}_4)_2(\text{cod})]$ in der fluorigen Phase ist die Bildung der aktiven Ruthenium-(P,N,P)-Spezies langsamer als im nicht fluorierten

Reaktionsmedium. Der vermeintlich geringe Umsatz kann durch die gehemmte Bildung dieser aktiven Rutheniumverbindung erklärt werden.

In Cyclooctan, ohne Verwendung eines weiteren Solvents, wurde hingegen die Bildung von Cyclooctatrien als einziges Produkt beobachtet. Es resultierte ein Umsatz zu Cyclooctatrien von 33 %. Die Angaben beziehen sich auf die Stoffmenge des eingesetzten Substrates und die Anzahl der gebildeten Doppelbindungen. So ergibt sich für die Dehydrogenierungsreaktion in Cyclooctan eine Umsatzzahl von $\text{TON} = 30$. Eine Umsatzzahl von $\text{TON} = 30$ kann als ein für eine solche Modell-reaktion gutes Ergebnis betrachtet werden. Die Bildung von Cycloocten kann zu keinem Zeitpunkt nachgewiesen werden. Dies spricht für eine langsame erste Dehydrogenierung des Cyclooctan und sehr schnelle zweite und dritte Dehydrogenierungsschritte. Das in der Reaktionslösung vorhandene Cyclooctadien kann als alleiniges Edukt ausgeschlossen werden. Der vermeintliche Katalysator ist nur in Lösung stabil. Die Lebensdauer der *in situ* erzeugten reaktiven Rutheniumverbindung ist begrenzt. Nach einem Tag in der Reaktionslösung wird die Zersetzung beobachtet.

Für die akzeptorlose Dehydrogenierung von Cyclooctan zu Cycloocten, wie sie in *Abbildung 3.4* für Reaktionsweg **B** dargestellt ist, existieren seit einigen Jahren eine Vielzahl von effektiven Katalysatoren, wobei vor allem Iridium-(P,C,P)-Komplexe aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität für die meist nötigen hohen Reaktionstemperaturen von besonderer Bedeutung sind.^[13b, 13c, 13j, 41a-d] Die dreifache metallvermittelte Dehydrogenierung zum Cyclooctatrien, wie sie im Falle der Reaktion **A** beobachtet wird, ist im Gegensatz zu Reaktion **B** noch einzigartig. Literaturbekannte Synthesen zur Darstellung von Cyclooctatrien sind umständlich.^[49] Ein metallvermittelter Darstellungsweg ist nicht bekannt. Cyclooctatrien kann zum Beispiel ausgehend von Cyclooctatetraen durch Reduktion mit Kalium, anschließende Protonierung des Kaliumderivats mit Methanol und Behandlung im Ultraschallbad erhalten werden.^[50] Aber auch die Umsetzung von 1,5-Cyclooctadien mit *N*-Bromsuccinimid in Tetrachlormethan und die anschließende Umsetzung mit Lithiumcarbonat und Lithiumchlorid kann zur Bildung von Cyclooctatrien führen.

4 Synthese von (O,C,O)-Pincer-Ligandenvorläufern und deren Organolithiumverbindungen

(O,C,O)⁵-Pincer-Ligandenvorläufer mit fluorierten Alkylketten an den Sauerstoffdonoratomen sind nicht literaturbekannt. Beispiele aus der Literatur ohne diese fluorierten Alkylketten werden einleitend beschrieben. Das *Kapitel 4* befasst sich mit der Synthese von neuartigen hochfluorierten (O,C,O)-Pincer-Ligandenvorläufern und deren Charakterisierung. Die Struktur eines (O,C,O)-Pincer-Ligandenvorläufers im Festkörper wird diskutiert. Des Weiteren wird ein nicht fluoriertes Analogon anhand einer Literaturvorschrift synthetisiert und in weiterführenden Reaktionen mit den fluorierten Verbindungen verglichen. Für Umsetzungen mit Metallverbindungen sind Lithium-(O,C,O)-Organyle wichtige Precursoren. Die Synthese dieser Lithium-(O,C,O)-Organyle wird in diesem Kapitel ebenfalls vorgestellt.

4.1 Einleitung

Die Auswahl an (O,C,O)-Pincer-Ligandenvorläufern in der Literatur ist gering. In Publikationen aus den 1980er Jahren werden tridentate (O,C,O)-Liganden beschrieben, die in der Lage sind, hohe Koordinationszahlen an nicht metallischen Elementen zu stabilisieren. So konnten MARTIN et al. zum Beispiel ein trivalentes Bromderivat stabilisieren, indem sie ein Aryldialkoxybromid **15** synthetisierten (siehe *Abbildung 4.1*).^[51]

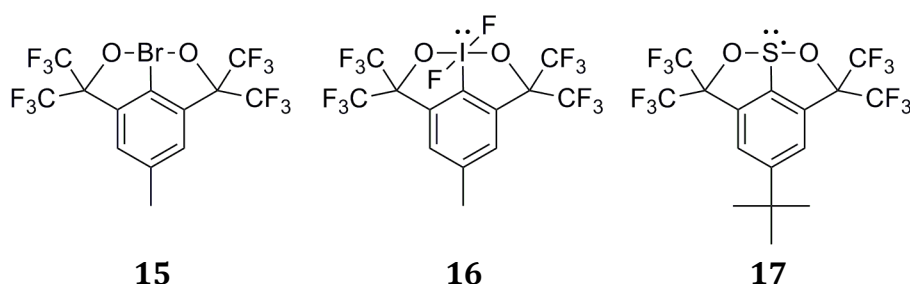


Abbildung 4.1: Stabilisierung hoher Koordinationszahlen an nicht metallischen Elementen mittels (O,C,O)-Pincer-Verbindungen.^[51-52]

Ausgehend von dem gleichen Precursor synthetisierten MARTIN et al. später das Aryldialkoxydifluoroperiodid **16** (vgl. *Abbildung 4.1*).^[52b] Des Weiteren konnte mittels

⁵ (O,C,O): Kurzschreibweise für Pincer-Liganden; die drei ein Metallzentrum koordinierenden Atome werden benannt.

spezieller Strukturmerkmale eines (O,C,O)-*Pincer*-Ligandvorläufers von PERKINS et al. ein Sulfuranylradikal **17** stabilisiert werden (vgl. *Abbildung 4.1*).^[52a]

Auf der Seite der metallischen *Pincer*-Verbindungen dienen die (O,C,O)-*Pincer*-Liganden meist der Stabilisierung von Organozinnverbindungen, wie JAMBOR et al. berichteten.^[53] Die Autoren synthetisierten eine Vielzahl von Organostannylene-komplexen mit Wolframcarbonyleinheiten (siehe *Abbildung 4.2*).

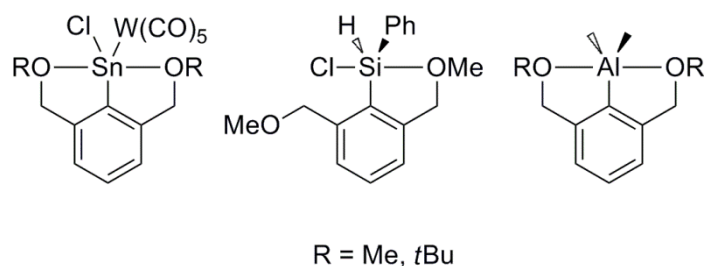


Abbildung 4.2: Beispiele für Hyperkoordination in Organostannylene und Organoaluminiumverbindungen mittels (O,C,O)-*Pincer*-Verbindungen; Beispiel einer Organosiliciumverbindung.^[53b, 54]

Auch die Hyperkoordination^[55] von Organozinn-, Organoaluminium- oder Organosiliciumverbindungen ist von großem Interesse (vgl. *Abbildung 4.2*).^[53b, 54b, 56] Im Falle von siliciumorganischen Verbindungen wurde untersucht, inwieweit der verwendete (O,C,O)-*Pincer*-Ligandvorläufer tatsächlich tridentat koordiniert. STAMMLER et al. fanden heraus, dass die synthetisierten Silicium-(O,C,O)-Verbindungen jeweils als neutrale Spezies vorliegen und eine fluktuierende Struktur mit einer schwach koordinierenden Donorgruppe aufweisen.^[57] Weiterhin können mittels (O,C,O)-*Pincer*-Ligandenvorläufern Dialkylaluminiumverbindungen intra-molekular stabilisiert werden.^[54b, 56]

Die Darstellung aller vorgestellten (O,C,O)-*Pincer*-Verbindungen mit nicht substituiertem Rückgrat erfolgt ausgehend von der entsprechenden Organolithiumverbindung. Diese wird durch Umsetzung eines geeigneten Ligandvorläufers mit *n*-Butyllithium erhalten und *in situ* mit einem Metallsalz zum gewünschten Produkt umgesetzt. JAMBOR et al. gelang die Isolierung einer Lithium-(O,C,O)-Verbindung, welche an den Sauerstoffdonoratomen *tert*-Butylgruppen trägt (siehe *Abbildung 4.3*).

Mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse konnten sie zeigen, dass dieses Lithiumorganyl im Festkörper als Dimer vorliegt.^[54c]

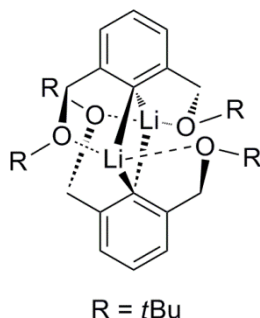


Abbildung 4.3: Dimere Organolithiumverbindung.^[54c]

Alle (O,C,O)-*Pincer*-Ligandenvorläufer ohne Substituenten am aromatischen Rück-grat wurden ausgehend von 1-Brom-2,6-bis(brommethyl)benzol beziehungsweise 2,6-Bis(brommethyl)benzol durch Umsetzung mit dem entsprechenden Alkoholat synthetisiert. Bis heute sind (O,C,O)-*Pincer*-Ligandenvorläufer mit Methyl-, *tert*-Butyl, *iso*-Propyl- und 3,5-Di-*tert*-butylphenylsubstituenten an den Sauerstoffdonoratomen bekannt.^[53, 54b, 54c, 56-57] Hingegen sind (O,C,O)-*Pincer*-Ligandenvorläufer mit fluorierten Alkylketten in besagter Position nicht literaturbekannt. Im Hinblick auf die aus diesem neuen Ligandentyp entstehenden Verbindungen kann aufgrund der Eigenschaften der fluorierten Alkylketten an den Sauerstoffatomen von abweichenden Struktur- und Stabilisierungsmerkmalen der Lithiumorganyle ausgegangen werden.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

4.2.1 Darstellung von fluorierten und nicht fluorierten (O,C,O)-*Pincer*-Ligandenvorläufern

Die Synthese zweier fluorierter *Pincer*-Liganden verlief erwartungsgemäß. Die Verbindung $\text{HO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ wird in einem ersten Reaktionsschritt mit Natriumhydrid bei Raumtemperatur in THF unter Wasserstoffentwicklung umgesetzt. Es wird die Verbindung $\text{NaO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ (**18**) erhalten, die isoliert und mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde (siehe *Abbildung 4.4*). Sowohl im ^1H - als auch im ^{19}F -NMR-Spektrum von **18** werden breite Resonanzsignale erhalten. Im ^1H -NMR-Spektrum werden bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.14$ ppm und 3.80 ppm die Signale, welche den alkyliischen Protonen zugeordnet werden, im Verhältnis von 1:1 detektiert. Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden sechs Resonanzsignale für die Fluoratome der Seitenkette gefunden.

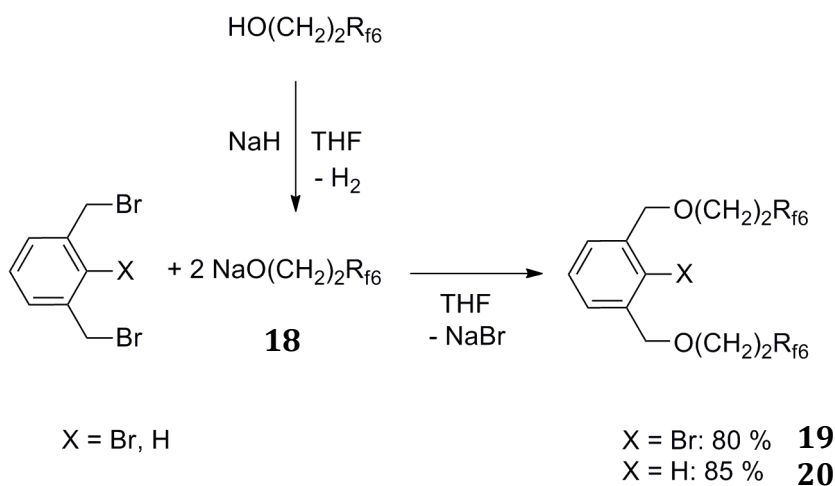
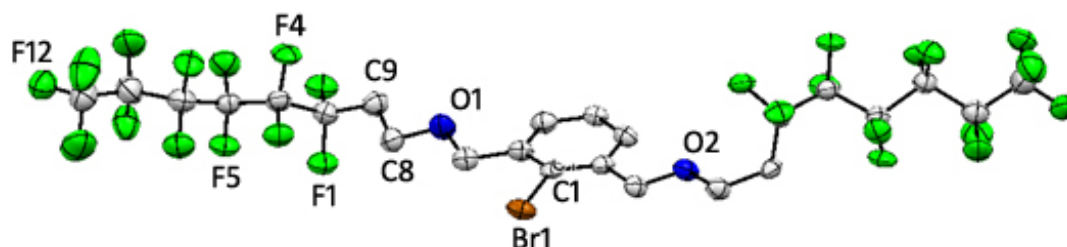


Abbildung 4.4: Synthese der (O,C,O)-*Pincer*-Ligandenvorläufer 1-Br-(C_6H_3)-2,6-($\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$)₂ (**19**) und (C_6H_4)-2,6-($\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$)₂ (**20**).

Im zweiten Schritt wird 2,6-Bis(bromomethyl)benzol oder 1-Brom-2,6-bis(bromomethyl)benzol bei Raumtemperatur zu einer THF-Lösung des Natriumalkoholats **18** gegeben. Es wird die Verbindung 1-Br-(C_6H_3)-2,6-($\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$)₂ (**19**) in 80 %iger und die Verbindung (C_6H_4)-2,6-($\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$)₂ (**20**) in 85 %iger Ausbeute jeweils als blassgelbes Öl erhalten.

Für die Verbindung 1-Br-(C₆H₃)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂ (**19**) wurde im ¹H-NMR-Spektrum im Bereich der chemischen Verschiebungen von $\delta = 7.10$ ppm ein komplexes Multiplettsignal gefunden, welches den aromatischen Protonen des Produktes zugeordnet werden kann. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.33$ ppm wurde ein Resonanzsignal als Singulett für die benzylichen Protonen detektiert. Die Signale, die den Protonen der beiden CH₂-Gruppen in der Kette zugeordnet werden, wurden bei $\delta = 2.02$ ppm und 3.33 ppm gefunden. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum fand man sechs Resonanzsignale, die den Fluoratomen der fluorierten Alkylketten von **19** zugeordnet werden. Mittels ESI-TOF-Massenspektrometrie wurden akkurate Massen für die Ionen [M+Na⁺] sowie [M+K⁺] detektiert. Weiterhin stimmen die Daten aus der Elementaranalyse mit den errechneten Werten überein. Zudem konnte aus einer konzentrierten Lösung von 1-Br-(C₆H₃)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂ (**19**) in Perfluormethylcyclohexan ein für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneter Einkristall erhalten werden. Die Verbindung **19** kristallisiert in der Raumgruppe Pc (siehe *Abbildung 4.5*).



***Abbildung 4.5:** Struktur im Festkörper für Verbindung **19**. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind für eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % angegeben. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.*

Die starke Verdrillung der fluorierten Alkylketten ist gut zu erkennen (siehe *Abbildung 4.6*). Weiterhin wird anhand der *Abbildung 4.6* deutlich, dass die Sauerstoffatome in einer Ebene mit dem aromatischen Ring liegen und eine Alkylkette leicht sowie die zweite Alkylkette stark aus der Ebene herauszeigt.

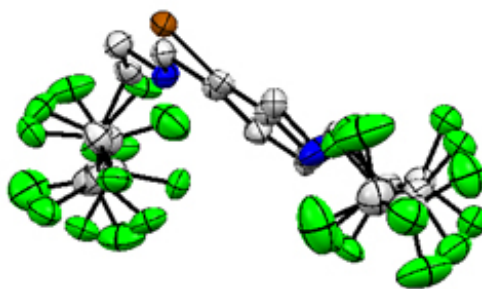


Abbildung 4.6: Struktur im Festkörper für Verbindung **19**; *a*-Richtung, aus der die Verdrillung ersichtlich ist.

Zwei Moleküle liegen immer paarweise vor (siehe *Abbildung 4.7*). Die Stapelung erfolgt versetzt. Die kürzesten intermolekularen C-H...F-C-Abstände zwischen zwei Molekülen liegen bei 2.647 Å. Der kürzeste intermolekulare C-F...F-C-Abstand liegt bei 2.828 Å zwischen einem Fluoratom einer CF₃-Gruppe und dem Fluoratom einer CF₂-Gruppe des nächsten Moleküls. Dieser Abstand belegt unter Berücksichtigung des *van der Waals* Radius⁶ des Fluoratoms, dass keine Fluor-Fluor-Wechselwirkung vorliegt.^[58] Die Moleküle bilden in *a*-Richtung unendlich lange Einheiten aus, in denen sich die Fluoratome F12 und F12'⁶ der CF₃-Gruppen auf 2.974 Å annähern. Die beiden π -Systeme liegen versetzt „*face-to-face*“ über-einander. Der kürzeste intermolekulare Abstand zwischen zwei aromatischen Kohlenstoffatomen wird mit 4.822 Å gemessen. Dieser Wert widerlegt ein π -stacking der aromatischen Einheiten zweier benachbarter Moleküle.^[59]

⁶ F12' benennt das Fluoratom 12 des benachbarten Moleküls.

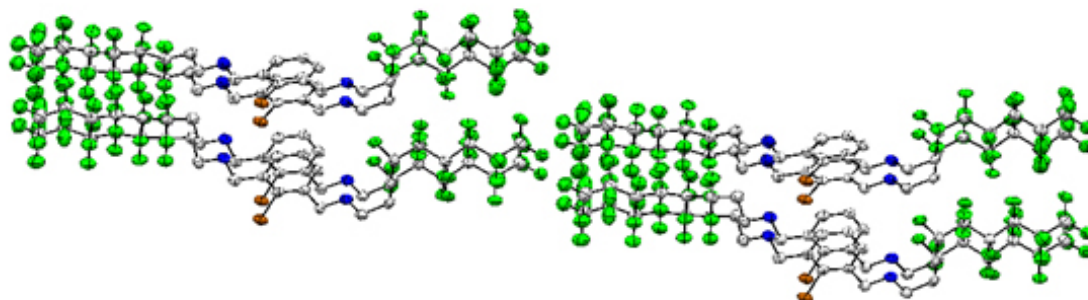


Abbildung 4.7: Struktur im Festkörper für Verbindung **19**; (010)-Ebene in der Einheitszelle.

Die im Vergleich zu der Struktur $R_{f6}(CH_2)_4R_{f6}$ (**6**) aus *Kapitel 2* kürzeren C-H \cdots F-C– beziehungsweise C-F \cdots F-C–Abstände (vgl. *Kapitel 2*; 3.336 Å) könnten mit den in dieser Struktur vorhandenen π -Systemen in Verbindung stehen. Außerdem sind im Vergleich zur Struktur des Kupplungsprodukts $R_{f6}(CH_2)_4R_{f6}$ (**6**) die C-C-C–Bindungswinkel der fluorierten Einheit in Verbindung **19** größer und betragen 117.6(11)° bis 120.3(13)° (vgl. *Kapitel 2*; 115.6(4)° bis 117.4(4)°). Die CF-CF₂-CF₂-CF–Torsionswinkel in Verbindung **19** sind im Vergleich kleiner und betragen 165.9(11)° bis 169.5(10)° (vgl. *Kapitel 2*; 174.7(4)° bis 177.9(4)°). Eine Auswahl an Bindungs- und Torsionswinkeln, sowie an intermolekularen Abständen ist in *Tabelle 4.1* zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel, sowie intermolekulare Abstände in 1-Br-(C₆H₃)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂ (**19**).

intermolekulare Abstände [Å]		Bindungs- und Torsionswinkel [°]	
C(9)-H...F(1')-C	2.647	C(9)-C(10)-C(11)	117.9(11)
C-F(4)...F(1')-C	2.828	C(12)-C(11)-C(10)	118.4(10)
F(12)...F(12')	2.974	C(11)-C(12)-C(13)	117.6(11)
		C(12)-C(13)-C(14)	119.4(11)
		C(15)-C(14)-C(13)	120.3(13)
		C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	169.5(10)
		C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	165.9(11)
Bindungslängen [Å]			
Br(1)-C(1)	1.926(11)	C(10)-F(2)	1.370(14)
O(1)-C(8)	1.405(16)	C(10)-F(1)	1.371(13)
O(1)-C(7)	1.448(14)	C(10)-C(11)	1.544(18)
O(2)-C(17)	1.405(14)	C(15)-F(13)	1.297(17)
O(2)-C(16)	1.417(14)	C(15)-F(12)	1.335(17)
C(8)-C(9)	1.526(16)	C(15)-F(11)	1.363(17)
C(9)-C(10)	1.474(18)		

Für den Ligandvorläufer (C₆H₄)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂ (**20**) (vgl. *Abbildung 4.4*) wurde im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 7.10$ ppm ein komplexes Multiplettsignal, welches den aromatischen Protonen des Produktes zugeordnet wird, gefunden. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.16$ ppm wurde ein Singulett detektiert, welches den benzyliischen Protonen zugeordnet wird. Die Signale, die den Protonen der beiden CH₂-Gruppen in der Alkylkette zugeordnet wurden, sind bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.01$ ppm und 3.32 ppm zu finden. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum wurden sechs Resonanzsignale gefunden, welche den Fluoratomen der fluorierten Alkylketten zugeordnet werden konnten. Mittels ESI-TOF-Massen-spektrometrie wurden akkurate Massen für die Ionen [M+Na⁺] sowie [M+K⁺] detektiert. Weiterhin wurde eine korrekte Elementaranalyse erhalten.

Das nicht fluoriierte Analogon 1-Br-(C₆H₃)-2,6-(CH₂OCH₃)₂ wird in Anlehnung an eine Literaturvorschrift synthetisiert.^[60] Ausgehend von 1-Brom-2,6-bis(brommethyl)benzol kann durch Umsetzung mit Natriummethanolat die Verbindung 1-Br-(C₆H₃)-2,6-(CH₂OCH₃)₂ als farbloses Öl erhalten werden.

4.2.2 Darstellung der fluorierten und nicht fluorierten Lithium-(O,C,O)-Organyle

Laut einer Literaturvorschrift kann durch Umsetzung von $(C_6H_4)-2,6-(CH_2OtBu)_2$ mit *n*-Butyllithium die Verbindung $[Li((C_6H_3)-2,6-(CH_2OtBu)_2)]$ erhalten werden (siehe *Abbildung 4.8*).^[54c]

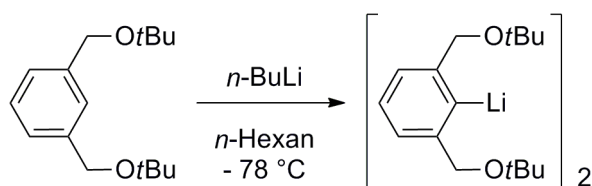


Abbildung 4.8: Lithiierung von $(C_6H_4)-2,6-(CH_2OtBu)_2$ in 1-Position.^[54c]

Im Falle des fluorierten Analogons $(C_6H_4)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2$ (**20**) wurde durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium ausschließlich in benzyli-scher Position eine Lithiierung mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen (siehe *Abbildung 4.9*).

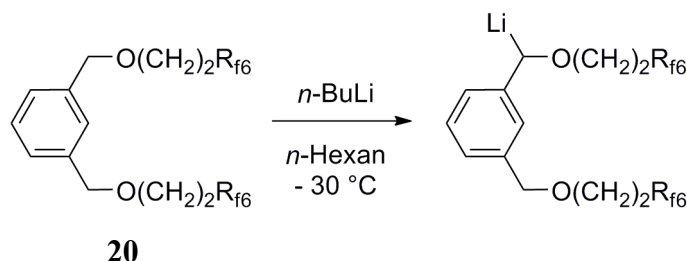
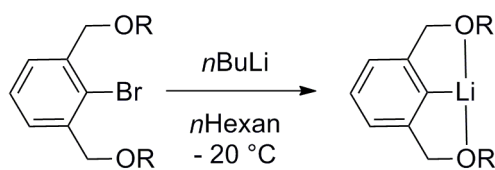


Abbildung 4.9: Lithiierung von $(C_6H_4)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2$ (**20**).

Zum Erfolg führte die Halogen-Metall-Austausch-Reaktion. Der Ligandvorläufer 1-Br- $(C_6H_3)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2$ (**19**) wurde in *n*-Hexan bei -20 °C in 1-Position lithiiert (siehe *Abbildung 4.10*). Das erhaltene $[Li((C_6H_3)-2,6-(CH_2(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)]$ (**21**) wurde als gelbes zähes Öl erhalten, welches über einen langen Zeitraum bei Raumtemperatur in einer Argonatmosphäre, auch in Lösung, gelagert werden kann. Die Synthese des nicht fluorierten Analogons $[Li((C_6H_3)-2,6-(CH_2OCH_3)_2)]$ **22** verläuft ausgehend von 1-Brom-2,6-bis(methoxymethyl)benzol durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium analog (vgl. *Abbildung 4.10*).^[53b]



R = (CH₂)₂R_{f6}, CH₃

R = (CH₂)₂R_{f6}: 73 % **21**

R = CH₃: 85 % **22**

Abbildung 4.10: Synthese von [Li((C₆H₃)-2,6-(CH₂(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂)] (**21**) und [Li((C₆H₃)-2,6-(CH₂OCH₃)₂)] (**22**).

Im ¹H-NMR-Spektrum von **21** wurde bei einer chemischen Verschiebung von δ = 7.07 ppm ein Multiplettsignal, welches den aromatischen Protonen zugeordnet wird, gefunden. Die benzyllischen Protonen liefern ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von δ = 4.15 ppm. Für die Protonen der Alkylkette wurden Resonanzsignale als Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von δ = 2.06 ppm, sowie bei δ = 3.33 ppm detektiert. Im ⁷Li-NMR-Spektrum wurden ein Resonanzsignal bei δ = 2.2 ppm, sowie ein breites Resonanzsignal bei δ = 1.0 ppm im Verhältnis von 3:1 detektiert (siehe *Abbildung 4.11*).

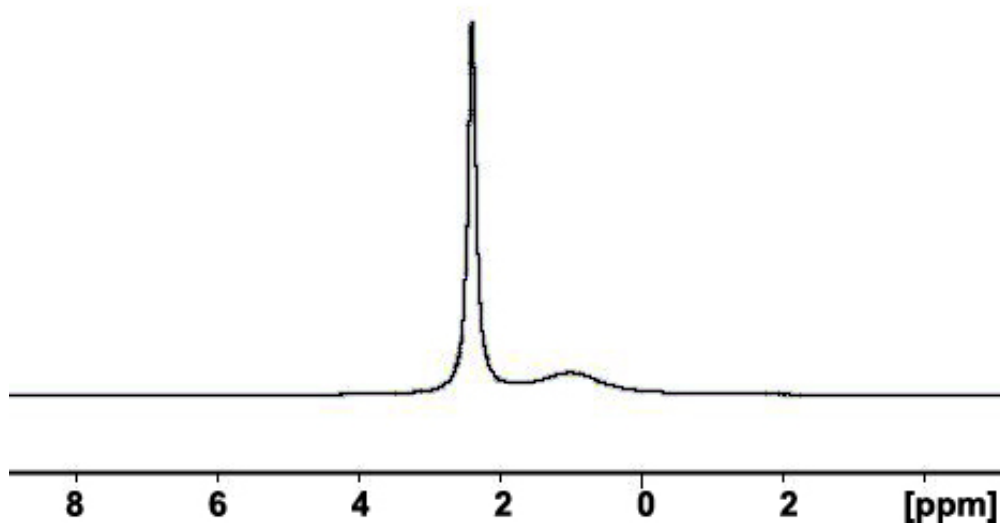


Abbildung 4.11 : ⁷Li-NMR-Spektrum von [Li((C₆H₃)-2,6-(CH₂(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂)] (**21**) (aufgenommen in C₆D₆).

Für das literaturbekannte Lithiumorganyl mit *tert*-Butoxygruppen an den Sauerstoffdonoratomen (vgl. *Abbildung 4.8*) wurden Signale im ^7Li -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 0.9$ ppm sowie $\delta = 2.9$ ppm berichtet. Bei höheren Konzentrationen erhöht sich die Intensität des Signals im tieferen Feld, die vermehrte Bildung des Dimers wird beobachtet.^[54c] In Lösung liegt laut der Autoren ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht vor. Im Falle des fluorierten Lithiumorganyls $[\text{Li}((\text{C}_6\text{H}_3)-2,6-(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)]$ (**21**) kann die Bildung höherer Oligomere nicht ausgeschlossen werden.

Weiterhin konnte für das fluorierte Produkt **21** mittels ESI-TOF-Massenspektrometrie die akkurate Masse für das Ion $[\text{M}+\text{H}^+]$ experimentell ermittelt werden (exp. 837.0897). Eine korrekte Elementaranalyse bestätigt ebenfalls die erfolgreiche Synthese des ersten fluorierten Lithium-(O,C,O)-*Pincer*-Organyls. Im ESI-TOF- oder LIFDI-TOF-Massenspektrum für Verbindung **21** konnten jeweils keine Signale gefunden werden, die auf das Vorliegen eines Dimers oder höherer Oligomere hinweisen. Der Grund dafür kann die hohe Verdünnung der Messlösung sein, in der das Gleichgewicht auf der Seite des Monomers liegen könnte.

Des Weiteren kann eine Stabilisierung des Metallzentrums mittels der fluorierten Alkylketten in Betracht kommen, was in diversen Quellen postuliert wird.^[22a, 61] Die Möglichkeit der Koordination eines Fluorkohlenstofforganylliganden über das freie Elektronenpaar eines Fluoratoms wird im Falle von Übergangszentralmetallen selten beobachtet. Hier kommt es eher zur Aktivierung der C-F-Bindung, und somit zur oxidativen Addition am Zentralmetall.^[22b, 22c] Im Falle von Metallen der ersten und zweiten Hauptgruppe ist eine Stabilisierung durch die C-F-Koordination ohne Bindungsbruch der C-F-Bindung eher möglich. Im Falle der hier betrachteten fluorierten Verbindung $[\text{Li}((\text{C}_6\text{H}_3)-2,6-(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)]$ (**21**) waren dem ^{19}F -NMR-Spektrum der Verbindung keine Hinweise auf eine solche Stabilisierung zu entnehmen.

Die Verbindung $[\text{Li}((\text{C}_6\text{H}_3)-2,6-(\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2)]$ (**22**) kann als zähes, bei Raumtemperatur für etwa zwei Stunden stabiles Öl in 85 %iger Ausbeute isoliert werden (vgl. *Abbildung 4.10*). Im ^1H -NMR-Spektrum wurde für die aromatischen Protonen von Verbindung **22** ein Triplettsignal sowie ein Dublettensignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.24$ ppm sowie 7.05 ppm mit Kopplungskonstanten von jeweils $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz erhalten. Ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.49$

ppm wurde für die benzylichen Protonen von **22** detektiert, und das Signal, das den Protonen der Methylgruppen zugeordnet wird, tritt bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.96$ ppm auf. Das ^7Li -NMR-Spektrum von Verbindung **22** lieferte ein Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.4$ ppm (siehe *Abbildung 4.13*).

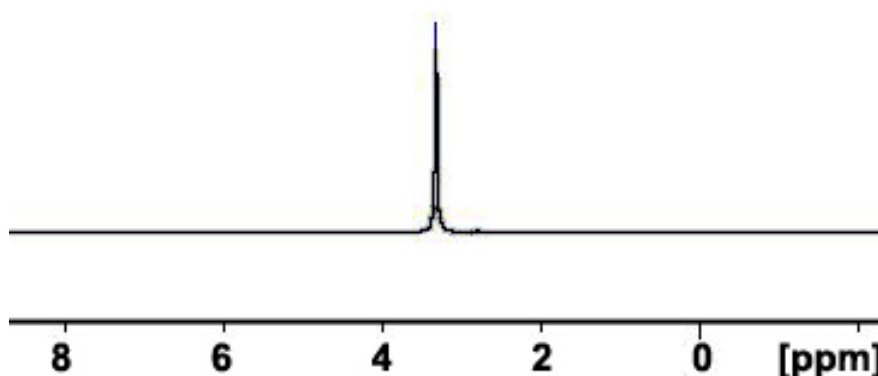


Abbildung 4.12: ^7Li -NMR-Spektrum von Verbindung $[\text{Li}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{OCH}_3)_2)]$ (**22**) (aufgenommen in C_6D_6).

Die experimentell bestimmten Daten aus der Elementaranalyse sind akzeptabel (gef. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Li}$: C, 67.10 %; H, 7.40 %; ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Li}$: C, 69.77 %; H, 7.61 %). Das Lithiumorganyl $[\text{Li}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{OCH}_3)_2)]$ (**22**) ist literaturbekannt. Es existieren jedoch keinerlei analytische Daten. Das Lithiumorganyl wurde niemals isoliert und jeweils *in situ* direkt weiter umgesetzt.^[53b] Auch für die Verbindung $[\text{Li}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{OCH}_3)_2)]$ (**22**) besteht die Möglichkeit der Oligomerisierung.

Um eine in der Gasphase vorliegende Struktur abschätzen zu können wurden DFT/B3LYP optimierte Geometrien der Verbindung $[\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)]$ (**21**) im Vergleich zur nicht fluorierten Lithiumverbindung $[\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{OCH}_3)_2)]$ (**22**) für die monomeren Strukturen berechnet. Für die Verbindung **21** wurden drei mögliche monomere Strukturen modelliert. In einem Fall sind beide fluorierten Ketten des Liganden in die gleiche Richtung aus der Arylebene heraus gerichtet (siehe *Abbildung 4.12, A*), während die Ketten im zweiten Fall in entgegengesetzte Richtungen aus der Koordinationsebene heraus ragen (siehe *Abbildung 4.12, B*). Eine weitere Struktur, in der ein kurzer Lithium-Fluor-Kontakt

angenommen wird, wurde für die Berechnungen ebenfalls modelliert (vgl. *Abbildung 4.12, C*).

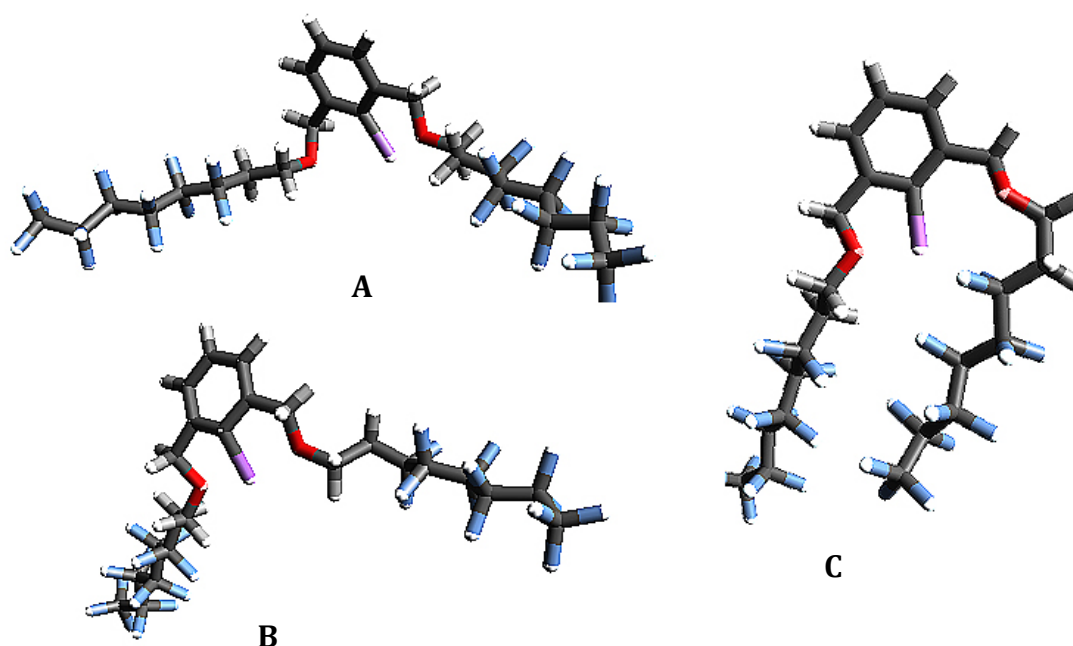


Abbildung 4.12: Darstellung der optimierten Strukturen aus den DFT-Berechnungen für **21** in der Gasphase; Monomer mit Ausrichtung der Alkylketten **A**: in gleiche Richtung, **B**: in unterschiedliche Richtungen aus der Koordinationsebene, **C**: Monomer mit Lithium-Fluor-Kontakt.

Für $[\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(CH}_2\text{O(CH}_2\text{)}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)]$ (**21**) wird diejenige Struktur mit dem Lithium-Fluor-Kontakt ($\text{Li}\cdots\text{F}$ 2.001 Å) als die energetisch günstigste Struktur ermittelt. Aufgrund der starken Annäherung wird der Lithium-Sauerstoff-Abstand im Vergleich zu den anderen beiden berechneten Monomeren stark vergrößert. Für die nicht fluoridierte Lithiumverbindung **22** wurden ebenso zwei monomere Strukturen modelliert, bei denen beide Methylgruppen einmal zur gleichen Seite und zum anderen in entgegengesetzte Richtungen aus der Koordinationsebene heraus zeigen (vgl. *Abbildung 4.13*).

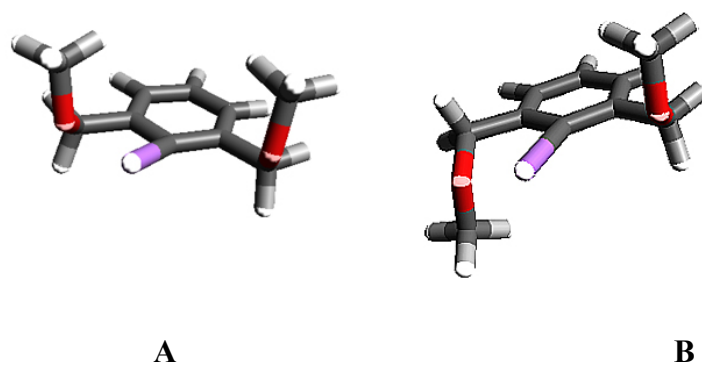


Abbildung 4.13: Darstellung der optimierten Strukturen aus den DFT-Berechnungen für **22** in der Gasphase; Monomer mit Ausrichtung der Alkylketten **A**: in gleiche Richtung, **B**: in unterschiedliche Richtungen aus der Koordinationsebene.

In allen für die Verbindungen **21** und **22** optimierten Strukturen wird die Annäherung des Lithiumatoms zu einem der beiden Sauerstoffatome des Liganden beobachtet. Für das Konformer **A** wurden die Li···O-Abstände mit 1.983 Å und 3.231 Å bestimmt. In Konformer **B** sind die Li···O-Abstände 1.971 Å und 3.303 Å.

Es ist nochmals darauf hinzuweisen, dass sich diese DFT-Berechnungen auf die Strukturen in der Gasphase beziehen. Jegliche Lösungsmittelleffekte, die auftreten können, sowie die Möglichkeit einer höheren Aggregation bleiben im Rahmen der hierzu durchgeführten Rechnungen unberücksichtigt.

5 (O,C,O)-Komplexe

In diesem Kapitel werden die Umsetzungen der in *Kapitel 4* vorgestellten Organolithiumverbindungen [Li((C₆H₃)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂)] (**21**) und 1-Li((C₆H₃)-2,6-(CH₂OCH₃)₂) (**22**) mit Aluminium(III)-iodid diskutiert. Insbesondere wird hier der Vergleich mit den nicht fluorierten Analoga betrachtet. Es werden weiterhin die Synthesen zweier fluorierter Palladium-(O,C,O)-Komplexe vorgestellt und die Ergebnisse im Vergleich zu den nicht fluorierten Derivaten ausgewertet. Bezüglich der Umsetzung des (O,C,O)-Ligandvorläufers 1-Br-((C₆H₃)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂) **19** mit einem Platin(0)-Vorläuferkomplex wird die differente Reaktivität beschrieben.

5.1 Einleitung

Wie in *Kapitel 4* bereits besprochen, sind die Möglichkeiten zur Darstellung von (O,C,O)-*Pincer*-Ligandenvorläufern des in dieser Arbeit besprochenen (O,C,O)-*Pincer*-Typs begrenzt. Bis heute sind (O,C,O)-*Pincer*-Ligandenvorläufer, die an den Sauerstoffdonoratomen Methyl-, *tert*-Butyl- oder Mesitylgruppen tragen, bekannt.^[53-54, 62] Von der Koordination eines nicht fluorierten (O,C,O)-*Pincer*-Liganden an Aluminium ist bereits berichtet worden.^[54a, 54b, 56, 62a] Wie in *Kapitel 4* erwähnt, kann mittels eines solchen Liganden die Hyperkoordination^[55], die Fünfbindigkeit, von Aluminiumalkylverbindungen erfolgen.^[54b, 56] KOLLER und BERGMAN synthetisierten zum Beispiel den Aluminiumkomplex [Al((C₆H₃)-2,6-(CH₂O(C₆H₃-4,5-(*t*Bu)₂))₂)] (**23**), welcher die intramolekulare Hydroaminierung von 2,2-Di-phenylpent-4-enyl-1-amin katalysiert (siehe *Abbildung 5.1*).

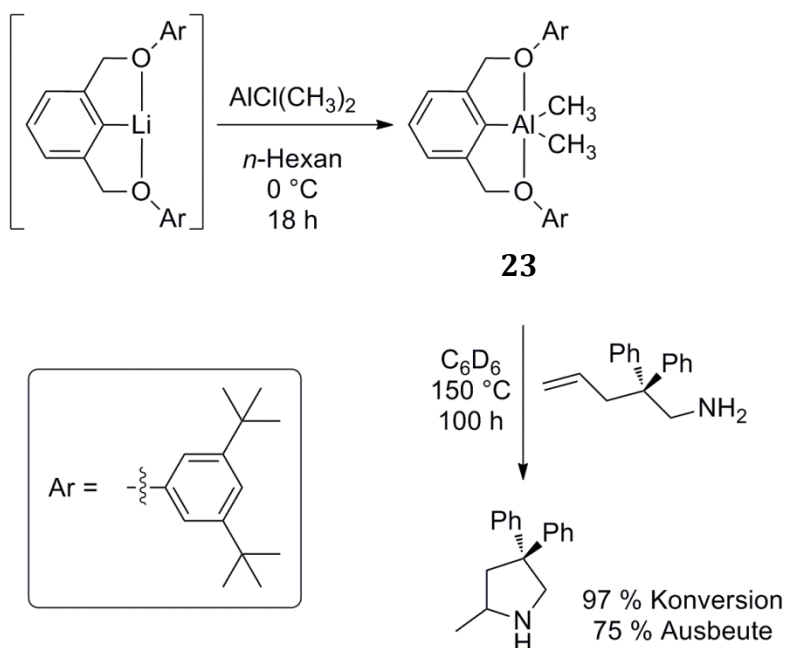


Abbildung 5.1: *Synthese und Reaktivität eines Aluminium-(O,C,O)-Pincer-Komplexes.*^[56]

Die Synthese von **23** erfolgt ausgehend von einem *in situ* erzeugten (O,C,O)-Lithiumorganyl, welches im Weiteren mit Dimethylaluminiumchlorid zum gewünschten Produkt umgesetzt wird. In nicht koordinierenden Lösungsmitteln fanden die Autoren für den Komplex **23**, belegt durch die NMR-spektroskopischen Daten, eine hochsymmetrische Koordinationsumgebung um das Aluminiumzentrum.^[56]

JAMBOR et al. berichteten im Jahre 2005 über die erfolgreiche Synthese diverser Dialkyl- beziehungsweise Aluminiumdiodo-(O,C,O)-*Pincer*-Komplexe. Sie zeigten, dass die Chelatisierung des *Pincer*-Liganden in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel variiert (siehe *Abbildung 5.2*).

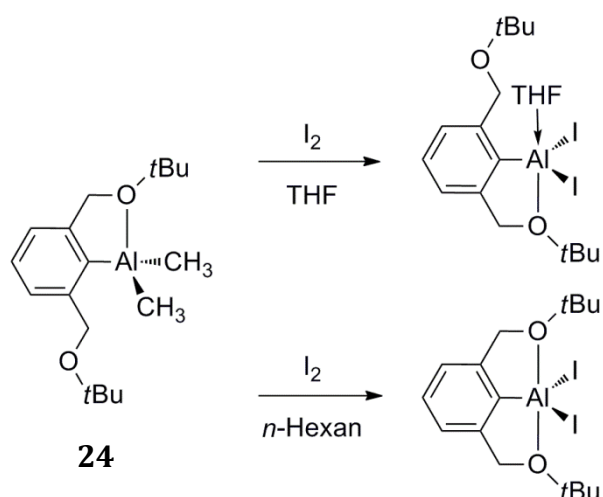


Abbildung 5.2: $[4+1]$ -Koordination eines Aluminium-(O,C,O)-Pincer-Komplexes in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und den Liganden.^[54b]

Im Falle des Aluminiumdimethyl-(O,C,O)-Komplexes **24** (vgl. *Abbildung 5.2*) wird das Aluminium nicht über beide Sauerstoffdonoratome gebunden. Wird dieser Alkylkomplex mit elementarem Iod umgesetzt, werden die Methylgruppen durch Iod substituiert. Das Aluminiumzentralatom wird bei Einsatz von *n*-Hexan terdentat von dem (O,C,O)-Pincer-Liganden koordiniert. In THF wird hingegen die Koordination eines Moleküls des Lösungsmittels beobachtet und der Pincer-Ligand bindet bidentat am Metallzentrum (vgl. *Abbildung 5.2*).^[54b]

Die reversible Bereitstellung von Koordinationsstellen birgt großes Potential und eröffnet neue Wege zur Synthese wichtiger Verbindungen.^[6a, 63] Hemilabile koordinierende σ -Donorliganden sind beispielsweise bei zweizähligen Chelatliganden bekannt.^[63a, 63b, 63d, 64] Bei diesen Liganden ist ein Donoratom stark und ein weiteres Donoratom schwach, reversibel am Übergangsmetallzentrum koordiniert. Eine starke Bindung mit dem Zentralmetall gehen häufig Phosphoratome ein. Schwefel-, Sauerstoff- oder Stickstoffatome finden als hemilabil koordinierende Einheit Anwendung.^[63a, 63b, 63d, 64] GURAM und BEI synthetisierten beispielsweise einen (P,O)-Typ-Ligandvorläufer, der hemilabil an ein Palladiumzentrum koordiniert und einen effektiven Katalysator in der *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung darstellt (siehe *Abbildung 5.3 A*).^[65]

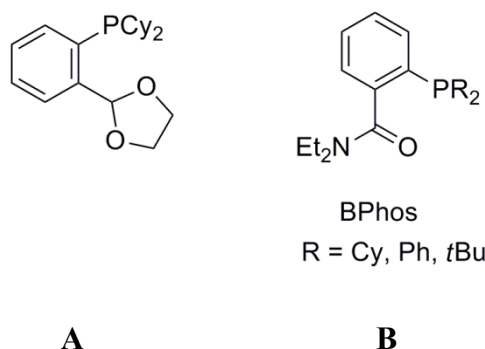


Abbildung 5.3: (P,O)-Typ-Liganden.^[65]

CHAN et al. berichten von der Synthese des luft- und feuchtigkeitsstabilen *Bphos*-Ligandvorläufers, welcher koordiniert an ein Palladiumzentralmetall einen Komplex liefert, der ebenso ein effizienter Katalysator in der *Suzuki-Miyaura*-Reaktion ist (siehe *Abbildung 5.3 B*).^[66]

Das Prinzip hemilabil koordinierender Liganden kann ebenso auf *Pincer*-Liganden übertragen werden und wurde bereits in einigen Fällen beschrieben. GOLDBERG et al. publizierten im Jahre 2011 einen an Palladium hemilabil koordinierenden (P,C,O)-*Pincer*-Liganden ($[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{CH}_2\text{PtBu}_2)]^-$).^[67] Es wurde der Palladium-(P,C,O)-Hydroxido-Komplex $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{CH}_2\text{PtBu}_2)(\text{OH})]$ (**25**) synthetisiert und die Reaktivität von **25** gegenüber Wasserstoff sowie Kohlendioxid untersucht. Ein Molekül CO_2 kann in die Palladium-Hydroxid-Bindung von **25** insertieren, wodurch der Carbonato-Komplex $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{CH}_2\text{PtBu}_2)(\text{CO}_3\text{H})]$ (**26**) gebildet wird. Dieser dimerisiert unter vermindertem Druck unter Abgabe von CO_2 und H_2O (siehe *Abbildung 5.4*).

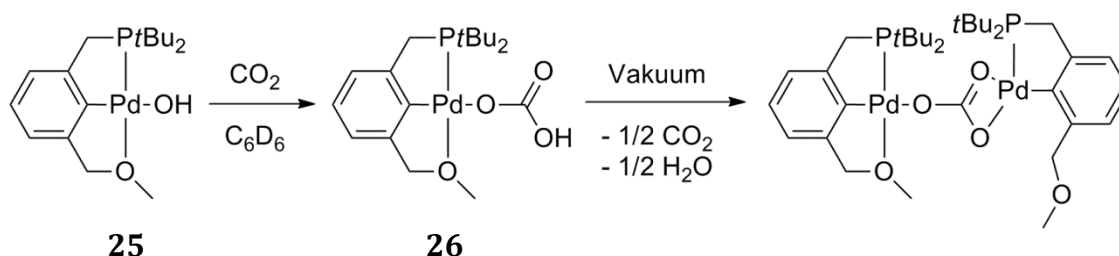


Abbildung 5.4: Beispiel eines an Palladium hemilabil koordinierenden (P,C,O)-*Pincer*-Liganden und Reaktivität von **25** gegenüber CO_2 .^[67]

Aufgrund der Hemilabilität des (P,C,O)-*Pincer*-Liganden ist die Bildung des Carbonato-Komplexes **26** möglich, wenn die Ethereinheit des *Pincer*-Liganden vom Palladiumzentrum gelöst wird und folglich eine neue freie Koordinationsstelle entsteht.

An Rhodium konnte von MILSTEIN et al. ein *Pincer*-Ligand mit einem Sauerstoffdonoratom, sowie einem Phosphordonoratom koordiniert werden.^[6a] Die Autoren stellten fest, dass die hemilabilen Eigenschaften für die Reaktivität unerlässlich sind. Hierfür synthetisierten sie zum Vergleich mit dem (P,C,O)-*Pincer*-Ligand-vorläufer auch einen (P,C)-Ligandvorläufer (siehe *Abbildung 5.6*).

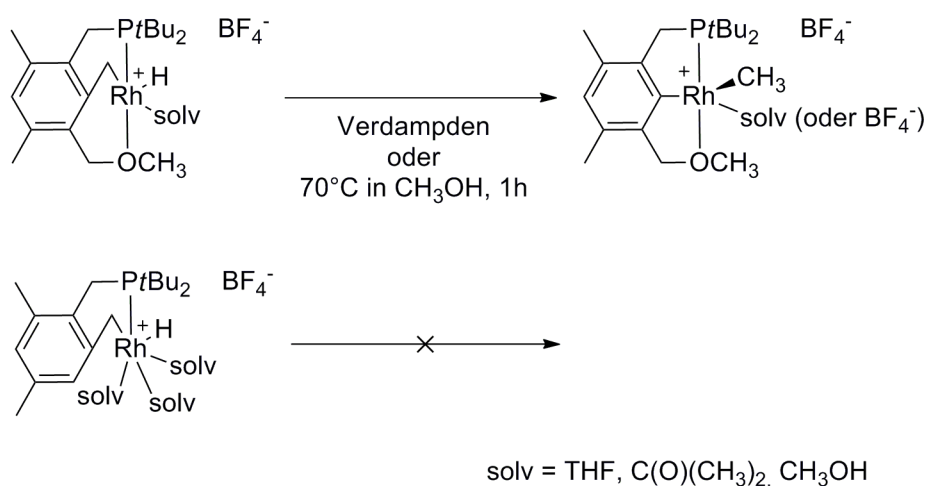


Abbildung 5.6: Intramolekulare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsaktivierung mittels eines Rhodium-(P,C,O)-*Pincer*-Komplexes.^[6a, 68]

Im Falle des Rhodium-(P,C,O)-Komplexes

[Rh(CH₂)(C₆(CH₃)₂H(CH₂OCH₃)(CH₂PtBu₂)(H))][BF₄] wurde die intramolekulare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsaktivierung beobachtet, nicht so im Falle des Rhodium-(P,C)-*Pincer*-Komplexes.^[2], 6a, 68]

An hemilabil koordinierten Übergangsmetallatomen könnten nicht nur Bindungen aktiviert, sondern Substrate direkt derivatisiert werden, indem die geschützte Koordinationsstelle nach Zugabe eines entsprechenden Substrates freigegeben wird.^[63b]

Auch (O,C,O)-*Pincer*-Liganden könnten zum Beispiel zur Generierung von Komplexen mit hemilabil koordinierenden Eigenschaften verwendet werden. In Kombination mit einem entsprechenden Übergangsmetall könnte dieser Ligandtyp ein erhöhtes

Fluktuationsverhalten aufweisen als es zum Beispiel bei (P,C,O)-*Pincer*-Liganden der Fall ist, da zwei schwach koordinierende Sauerstoffatome vorliegen.

Pincer-Liganden mit Sauerstoffdonoratomen koordiniert an elektronenarme Übergangsmetalle wurden zum Beispiel von ZHANG an einem Titanzentrum^[69] oder von BERCAW et al. an einem Tantalzentrum^[70] beschrieben (siehe *Abbildung 5.5*). Für diese Komplexe werden keine reversiblen Metall-Sauerstoffbindungen beschrieben.

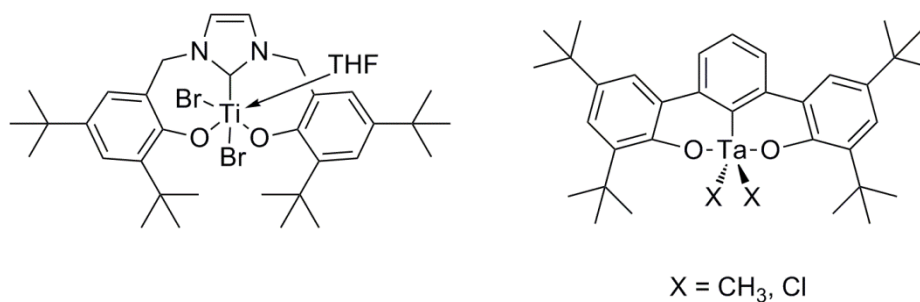


Abbildung 5.5: (O,C,O)-*Pincer*-Liganden an frühen Übergangsmetallzentren.^[69-70]

Ein einziger (O,C,O)-*Pincer*-Komplex mit einem elektronenreichen Übergangsmetall als Zentralatom wurde von RAMÍREZ DE ARELLANO et al. im Jahre 1998 publiziert.^[71] Sie konnten den Palladiumkomplex [Pd(κ^3 -C₆(NO₂)₂-2,6-(OCH₃)₃)Cl] (**27**) synthetisieren (siehe *Abbildung 5.7*). Hier sollen die drei Methoxygruppen am aromatischen Rückgrat die als recht schwach einzuordnende Palladium-Sauerstoff-Bindung stärken. Jedoch beschreiben die Autoren den Komplex **27** als in Lösung äußerst instabil. Sie beobachten vor allem in etherischen Lösungsmitteln schnell die Bildung von Palladium(0). Die Charakterisierung von **27** erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Je nach Variation der weiteren am Zentralmetall koordinierten Liganden können jeweils eine oder auch beide Palladium-Sauerstoff-Bindungen gespalten werden (siehe *Abbildung 5.7*).

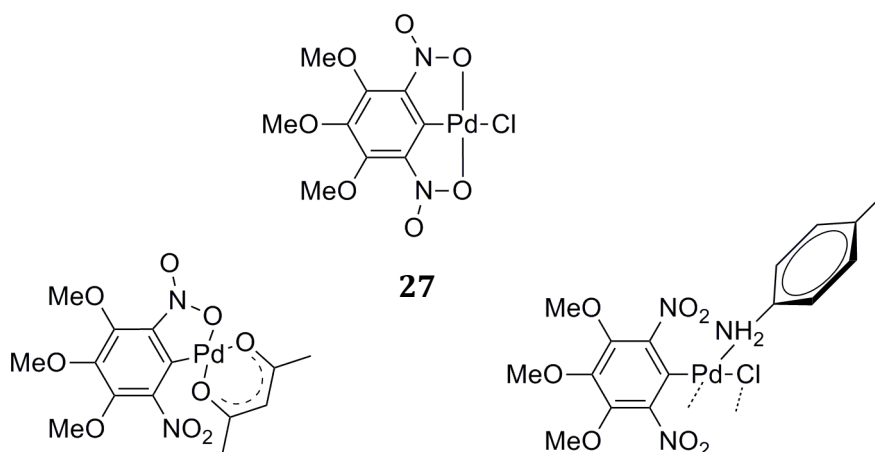


Abbildung 5.7: Einziger bekannter Palladium-(O,C,O)-Pincer-Komplex **27**, sowie Derivate.^[71]

Das nahezu unangetastete Feld der (O,C,O)-Pincer-Komplexe mit elektronenreichen Übergangszentralmetallen zu erweitern ist Teil dieser Arbeit. Nicht nur die Verwendung von Palladium, sondern auch Platin als Nebengruppenelement als potentiell Zentralsmetall wurde untersucht. Zudem wurden hochfluorierte Aluminium-(O,C,O)-Pincer-Komplexe unter Verwendung von Aluminium(III)-iodid synthetisiert. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der Art der Koordinationsumgebung des entsprechenden Nebengruppen- oder Hauptgruppenmetalls. Insbesondere die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der hochfluorierten Verbindungen und ihrer nicht fluorierten Analoga wurden erarbeitet.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

5.2.1 Synthese von Aluminium-(O,C,O)-Komplexen

Der erste im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Aluminium-(O,C,O)-Komplex $[\text{Al}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)]$ (**28**) wurde durch Umsetzung des Lithiumorganyls $[\text{Li-}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)]$ (**21**) mit Dimethylaluminiumchlorid in 89 %iger Ausbeute synthetisiert (siehe *Abbildung 5.8*).

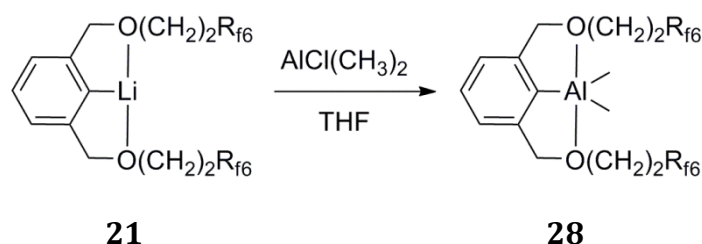


Abbildung 5.8: Synthese von $[\text{Al}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{CH}_3)_2]$ (**28**).

Die Charakterisierung erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Im ^1H -NMR-Spektrum von **28** wurden Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.07$ ppm den aromatischen Protonen zugeordnet. Für die benzylichen Protonen ergibt sich ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.44$ ppm. Es wurden zwei Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.78$ ppm sowie $\delta = 2.18$ ppm für die alkylischen Protonen detektiert. Die Protonen der am Aluminium gebundenen Methylgruppen lieferten ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -0.30$ ppm. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wurde ein Signalsatz mit sechs Multipletts gefunden, die den Fluoratomen der fluorierten Alkylketten zugeordnet werden. Des Weiteren wurde im ^{27}Al -NMR-Spektrum ein breites Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 135$ ppm detektiert, was auf ein tetra- oder pentakoordiniertes Aluminium(III)-zentrum hinweist.^[54b, 72] Für die Kohlenstoffatome der am Aluminium gebundenen Methylgruppen wurde im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -7.8$ ppm detektiert.

Die Synthese des nicht fluorierten Analogons ist literaturbekannt.^[54b] JAMBOR et al. synthetisierten im Jahre 2005 den Komplex $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{OCH}_3)_2](\text{CH}_3)_2$ (**29**) ausgehend von dem *in situ* synthetisierten Lithiumorganyl **22** durch Umsetzung mit

Dimethylaluminiumchlorid (siehe *Abbildung 5.9*). Die Autoren fanden im ^{27}Al -NMR-Spektrum für die nicht fluoriierte Verbindung **29** ein Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 185$ ppm.

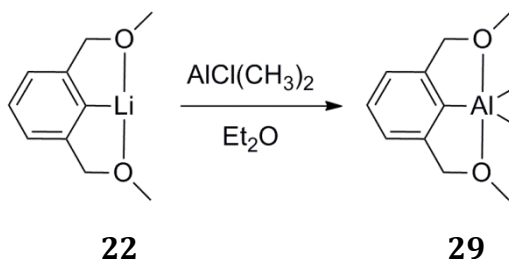


Abbildung 5.9: Synthese des $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-(CH}_2\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)_2]$ (**29**). ^[54b]

In weiteren Experimenten wurden die Verbindungen 1-Li((C₆H₃)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂) (**21**) sowie 1-Li((C₆H₃)-2,6-(CH₂OCH₃)₂) (**22**) jeweils mit Aluminium(III)-iodid umgesetzt, um die in der *Abbildung 5.10* postulierten Diiodokomplexe **30** und **31** zu synthetisieren.

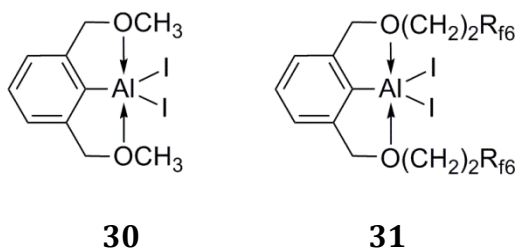


Abbildung 5.10: Strukturvorschläge der Aluminium-(O,C,O)-diiodokomplexe **30** und **31**.

Interessanterweise zeigen die fluoriierten Verbindungen im Falle der Umsetzung mit Aluminium(III)-iodid deutliche Reaktivitätsunterschiede im Vergleich zu den Reaktionen mit den nicht fluoriierten Verbindungen. Auf den kommenden Seiten wird diese Beobachtung eingehend erörtert.

Im Falle der *in situ*-Umsetzung des nicht fluoriierten Lithiumorganyls [1-Li-(C₆H₃)-2,6-(CH₂OCH₃)₂] (**22**) mit Aluminium(III)-iodid wurde in *n*-Hexan der Aluminium-

komplex $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{OCH}_3)_2\text{I}_2]$ (**30**) als viskoses Öl in 73 %iger Ausbeute erhalten (siehe *Abbildung 5.11*).

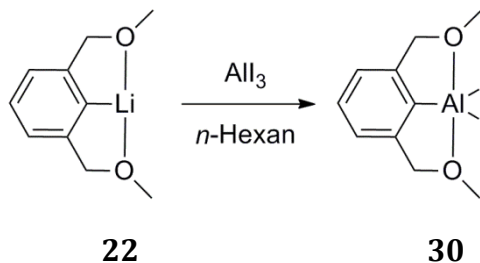


Abbildung 5.11: Synthese von $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{OCH}_3)_2\text{I}_2]$ (**30**).

Die Charakterisierung erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Im ^1H -NMR-Spektrum von **30** wurden resultierend aus den aromatischen Protonen zwei Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.43$ ppm sowie $\delta = 7.24$ ppm detektiert. Aus den Resonanzen der benzylichen Protonen resultierte ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.31$ ppm und den Protonen der Methylgruppen wurde das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.18$ ppm zugeordnet. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum von Komplex **30** zeigte ein Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 151$ ppm. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde unter anderem das Resonanzsignal der Methylgruppen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 74.6$ ppm detektiert. Im LIFDI-TOF-Massenspektrometer wurde für das Fragment $[\text{M-I}^- \times \text{THF}]$ ein *Masse-zu-Ladung*-Verhältnis von $m/z = 391$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{AlI} \times \text{THF}$: $m/z = 391$) gefunden. Der erhaltene Komplex $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{OCH}_3)_2\text{I}_2]$ (**30**) ist äußerst luftempfindlich. Bei Kontakt mit Luftsauerstoff tritt eine sofortige Zersetzung ein.

Die Umsetzung von $[\text{Li}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)]$ (**21**) mit Aluminium(III)-iodid konnte nicht *in situ* erfolgen, da ein nicht trennbares Gemisch an Verbindungen erhalten wurde, wie es aus den dazu aufgenommenen NMR-Spektren hervorgeht. Folglich wurde $[\text{Li}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)]$ (**21**) isoliert, um alle flüchtigen Bestandteile zu entfernen, und dann erneut im entsprechenden Lösungsmittel aufgenommen. In einer zweiten Reaktionsstufe wurde Verbindung **21** mit einer Lösung von Aluminium(III)-iodid umgesetzt.

Bei Verwendung von *n*-Hexan als Lösungsmittel wurde hauptsächlich die Bildung eines unsymmetrischen Produkts sowie die Bildung von 2,6-Di(iodmethyl)benzol mittels ^1H -NMR-Spektroskopie, und im Falle von 2,6-Di(iodmethyl)benzol auch mittels GC-MS und Röntgenkristallstrukturanalyse, nachgewiesen (siehe *Abbildung 5.12*). Die Entstehung von Lithiumiodid konnte mittels ^7Li -NMR-Spektroskopie bestätigt werden.

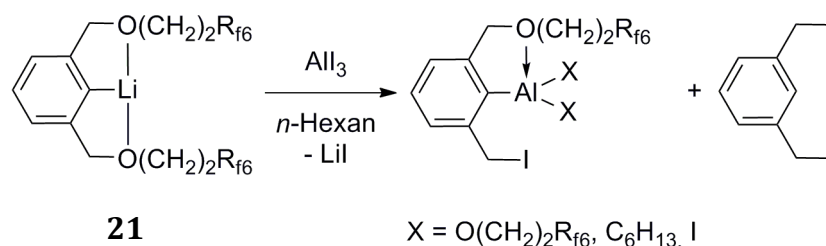


Abbildung 5.12: Umsetzung von **21** mit AlI_3 in *n*-Hexan; Bildung einer asymmetrischen Verbindung und 2,6-Di(iodmethyl)benzol.

Im ^1H -NMR-Spektrum waren für die asymmetrische Verbindung die Resonanz-signale der drei aromatischen Protonen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.76$ ppm zu finden. Für die vier benzyliischen Protonen wurden zwei Singulettts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.99$ ppm sowie $\delta = 3.93$ ppm detektiert. Den vier alkyliischen Protonen wurden Multipletts bei $\delta = 3.27$ ppm und 2.00 ppm im Verhältnis von 1:1 zugeordnet. Darüber hinaus wurde die Bildung von Iod in der Reaktionslösung nachgewiesen. Die Aktivierung von *n*-Hexan ist nicht auszuschließen. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigte zwei Signalsätze für unter-schiedliche fluorierte Seitenketten im Verhältnis 10:1. Für die Hauptverbindung wurde bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -81.7$ ppm das Multiplett für die Fluoratome der CF_3 -Gruppe detektiert. Die Resonanzsignale der Fluoratome der CF_2 -Gruppen der hauptsächlich gebildeten Verbindung lagen bei $\delta = -113.9, -122.4, -123.5, -124.2$ sowie -126.8 ppm. Die Resonanzsignale der minor gebildeten Verbindung wurden bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -81.7, -114.9, -122.4, -123.5, -124.2$ und -126.8 ppm gefunden. Aufgrund dieser Hinweise kann für die in *Abbildung 5.12* mit X benannten Liganden am Aluminiumzentrum $X = \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}$ postuliert werden.

In Gegenwart von Benzol oder deuteriertem Benzol als Lösungsmittel wird um-gehend nach Zugabe des Aluminium(III)-iodids zur $[\text{Li}(\text{O,C,O})]^7$ -Lösung ebenfalls die Bildung von Iod beobachtet. Des Weiteren können mittels NMR-Spektroskopie und GC-Massenspektrometrie die Entstehung von 2,6-Di(iodmethyl)benzol, sowie von Biphenyl nachgewiesen werden (siehe *Abbildung 5.13*). Die Bildung von elementarem Iod wurde jeweils mittels der Iod-Stärke-Reaktion nachgewiesen.

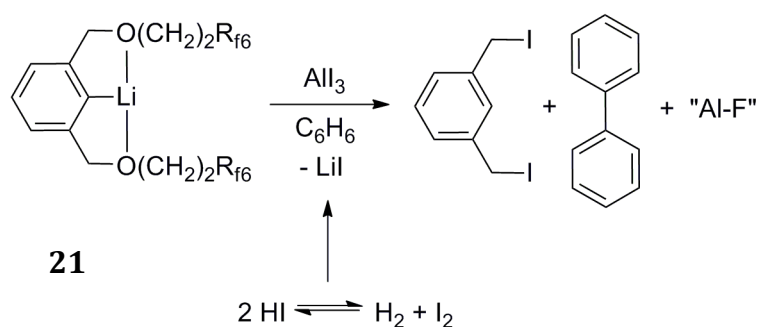


Abbildung 5.13: Allgemeines Reaktionsschema zur Umsetzung von $[\text{Li}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)]$ (**21**) mit AlI_3 in Benzol.

Nach einem Tag wurde im ^{19}F -NMR-Spektrum ein breites Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -83$ ppm detektiert. Die Integration der übrigen Fluorresonanzsignale bestätigte ein Fehlen des Fluoratoms an der CF_2 -Gruppe neben der Alkylgruppe. Dies lässt den Schluss zu, dass die C-F-Bindung der fluorierten Seitenkette des Liganden nach einiger Zeit in Benzol aktiviert werden muss. Im ^{27}Al -NMR-Spektrum wurde ein Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 37$ ppm gefunden. Welcher Natur die dabei entstehende fluorhaltige Aluminiumverbindung ist, ist nicht bekannt. Diese chemische Verschiebung belegt die Existenz einer Aluminium(III)-Verbindung.

Mechanistisch lässt sich folgende Reaktionsfolge postulieren. Zunächst erfolgt die Bildung des Komplexes **31**. Dieser kann die C-H-Bindung des Benzols aktivieren. Hierzu ist denkbar, dass ein elektrophiler Angriff des Aluminiumzentrums am Benzolring erfolgt. So wird ein Carbokation erzeugt, wie es auch im Falle einer *Friedel-Crafts*-Alkylierung gebildet wird. Durch Eliminierung von Iodwasserstoff wird ein

⁷ $[\text{Li}(\text{OCO})]$: $1\text{-Li}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)$

Iodophenylkomplex gebildet. Im weiteren Verlauf könnte der Biphenylkomplex **32** gebildet werden (siehe *Abbildung 5.14*).

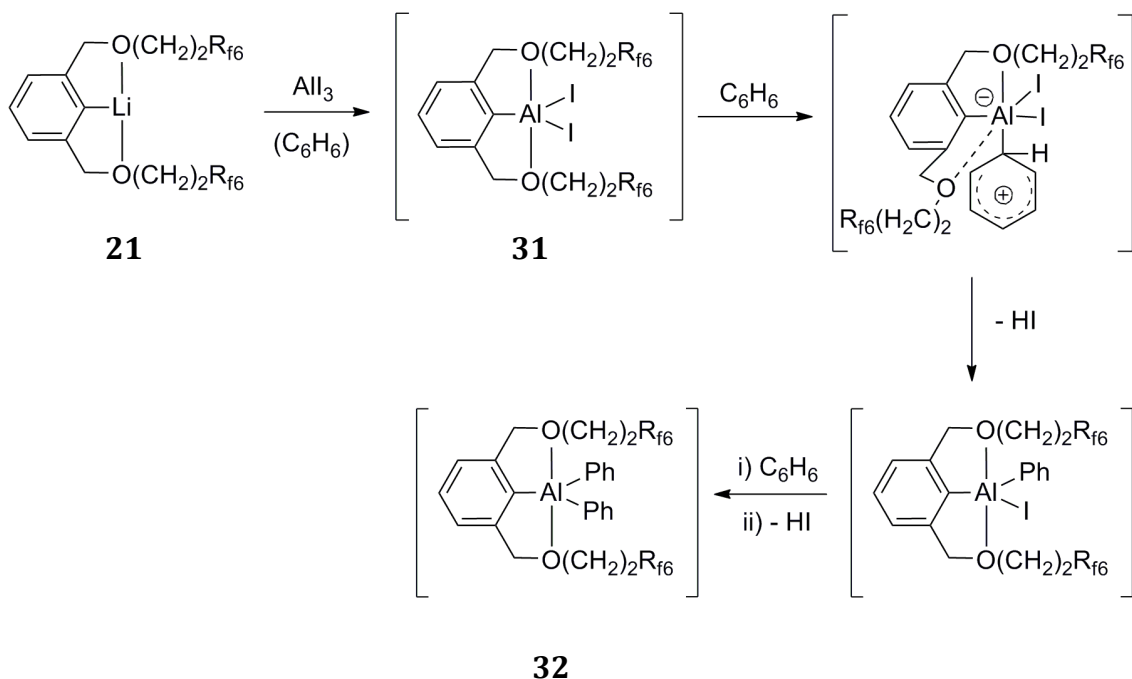


Abbildung 5.14: Potentielle Reaktionsroute zur Biphenylbildung nach dem Umsatz von AlI_3 mit 1-Li((C_6H_3)-2,6-($\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$)₂) (**21**) in Benzol.

Ausgehend von dem postulierten Diphenylkomplex **32** wird Biphenyl eliminiert werden. Der *in situ* generierte Iodwasserstoff und das damit entstehende elementare Iod führen zu einer vollständigen Zersetzung des Liganden. Mit zunehmender Bildung von Iodwasserstoff kann auch dessen Zerfall zu Wasserstoff und elementarem Iod beobachtet werden. In Lösung wird sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen zwei Molekülen HI sowie H_2 und I_2 einstellen (vgl. *Abbildung 5.13*).^[73] Ein Iodid aus dem Iodwasserstoff kann als gutes Nukleophil den fluororganischen Rest - $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ substituieren. Ist das Aluminiumzentrum koordinativ nicht abgesättigt, kann zudem die vormals erwähnte C-F-Bindungsaktivierung an der fluorierten Alkylkette erfolgen. Es ist denkbar, dass die fluorierte Alkylkette über das Sauerstoffatom am Aluminiumzentrum anbindet und schlussendlich eine Verbindung des Typs $\text{Al}(\text{F})(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}})_2$ entstehen könnte.

Dass die Reaktion in *n*-Hexan deutlich langsamer verläuft ist auf die im *n*-Hexan schwerer zu aktivierende C-H-Bindung, verglichen mit der leichter zu aktivierenden C-

H-Bindung im Benzol, zurückzuführen.^[74] So ist in *n*-Hexan die Stabilisierung der asymmetrischen Verbindung (vgl. *Abbildung 5.12*) möglich. Um auszuschließen, dass das Aluminium(III)-iodid die C-H-Bindung des Benzols aktiviert, wurde ein Blindversuch durchgeführt. GC-MS-Untersuchungen der Reaktionslösung bestätigen nicht die Bildung von Biphenyl.

Die Umsetzung von $[\text{Li}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)]$ (**21**) mit Aluminium(III)-iodid in Perfluormethylcyclohexan führte nach kurzer Zeit zu der Fällung eines roten Feststoffes **31**. Diese Reaktion wurde aufgrund der schlechten Löslichkeit von Aluminium(III)-iodid in Perfluormethylcyclohexan bei erhöhter Temperatur (60 °C) durchgeführt (siehe *Abbildung 5.15*).

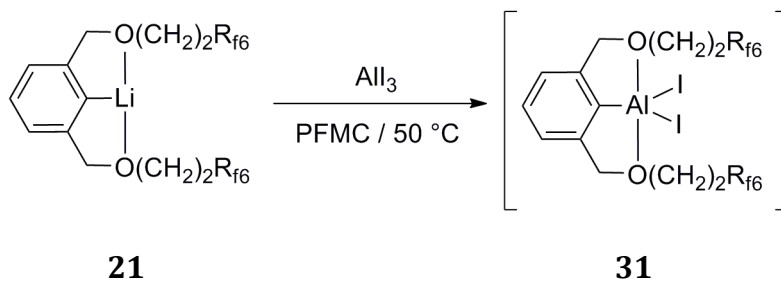


Abbildung 5.15: Reaktion von $[\text{Li}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)]$ (**21**) mit AlI_3 in Perfluormethylcyclohexan.

Der gebildete Feststoff **31** ist äußerst luftempfindlich. Bei Kontakt mit Luftsaurestoff wurde umgehend die Bildung von elementarem Iod beobachtet. Wird **31** in Benzol gelöst, konnte ebenfalls die Bildung von elementarem Iod, sowie die Entstehung von 2,6-Di(iodmethyl)benzol und Biphenyl nachgewiesen werden.

Die Löslichkeit von **31** in Perfluormethylcyclohexan ist zu gering, um Flüssig-NMR-Spektroskopie anzuwenden. Für UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen ist eine sehr schwach konzentrierte Lösung jedoch sehr gut geeignet. So ermöglicht eine UV/Vis-spektroskopische Untersuchung des Feststoffs $[\text{Al}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)]$ (**31**) sowohl in Perfluormethylcyclohexan als auch in Benzol einen Vergleich bezüglich der Reaktivität der Verbindung **31** gegenüber diesen Lösungsmitteln. Bei der UV/Vis-Messung in Perfluormethylcyclohexan werden drei Absorptionsbanden bei $\lambda = 211 \text{ nm}$, $\lambda = 293 \text{ nm}$ sowie $\lambda = 368 \text{ nm}$ detektiert. Aus der

UV/Vis-Messung von **31** in Benzol gehen keine Absorptionsbanden im UV/Vis-Bereich hervor (siehe *Abbildung 5.16*).

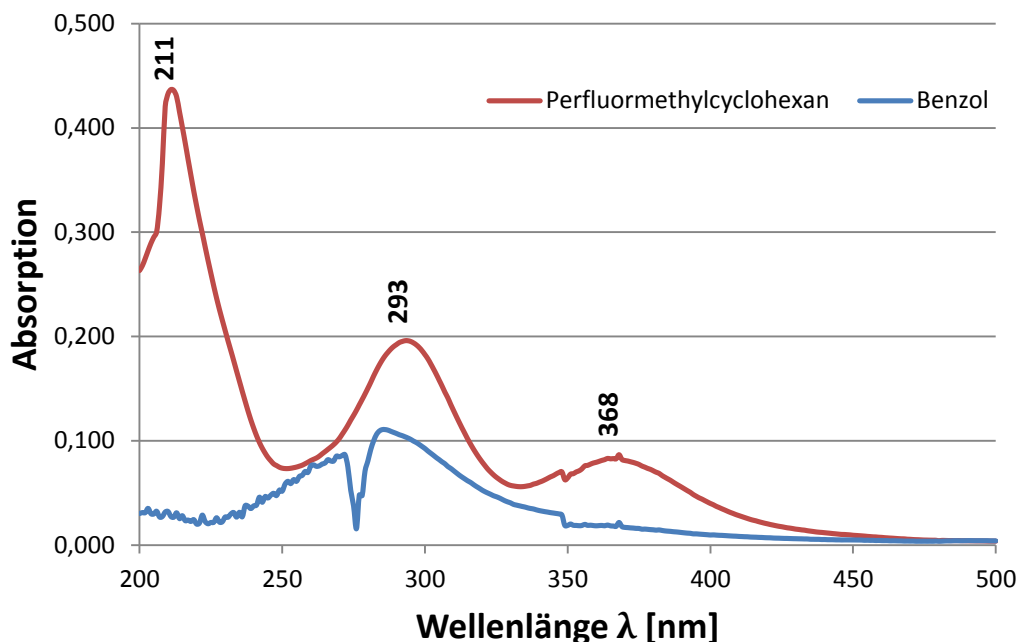
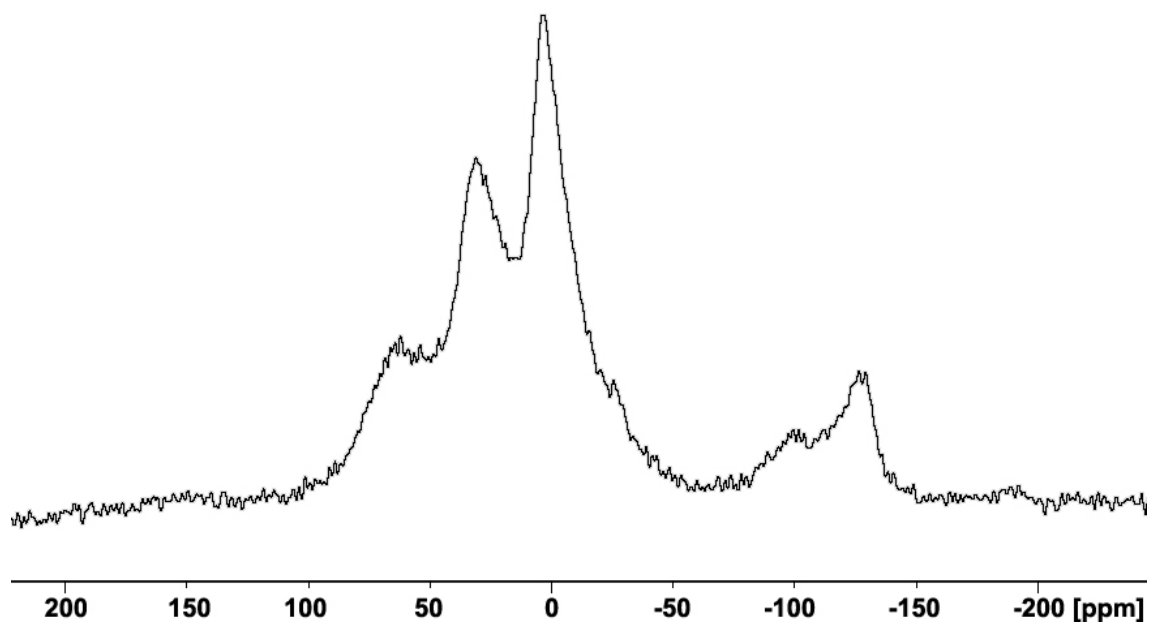


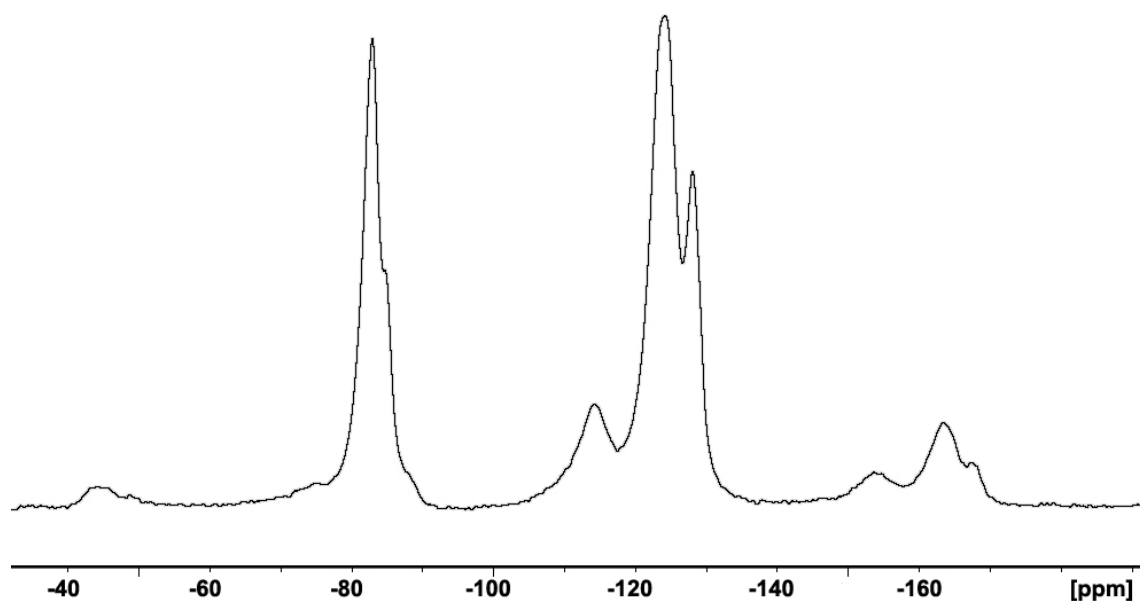
Abbildung 5.16: UV/Vis-Spektren von $[Al((C_6H_3)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)I_2]$ (**31**) in Benzol (blau) und Perfluormethylcyclohexan (rot).

Darüber hinaus wurde von dem hochreaktiven Feststoff **31** eine MAS-NMR-spektroskopische Methode zur Charakterisierung heran gezogen. Im ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum wurden vier Signale bei chemischen Verschiebungen von $\delta = 27.97$ ppm, 4.76 ppm, -26.3 ppm sowie bei $\delta = -126.61$ ppm detektiert (siehe *Abbildung 5.17*). Letzteres Signal ist nicht umgesetztem Aluminium(III)-iodid zuzuordnen. Weiterhin belegen alle gefundenen Signale die Existenz von Aluminium(III)-Zentren.



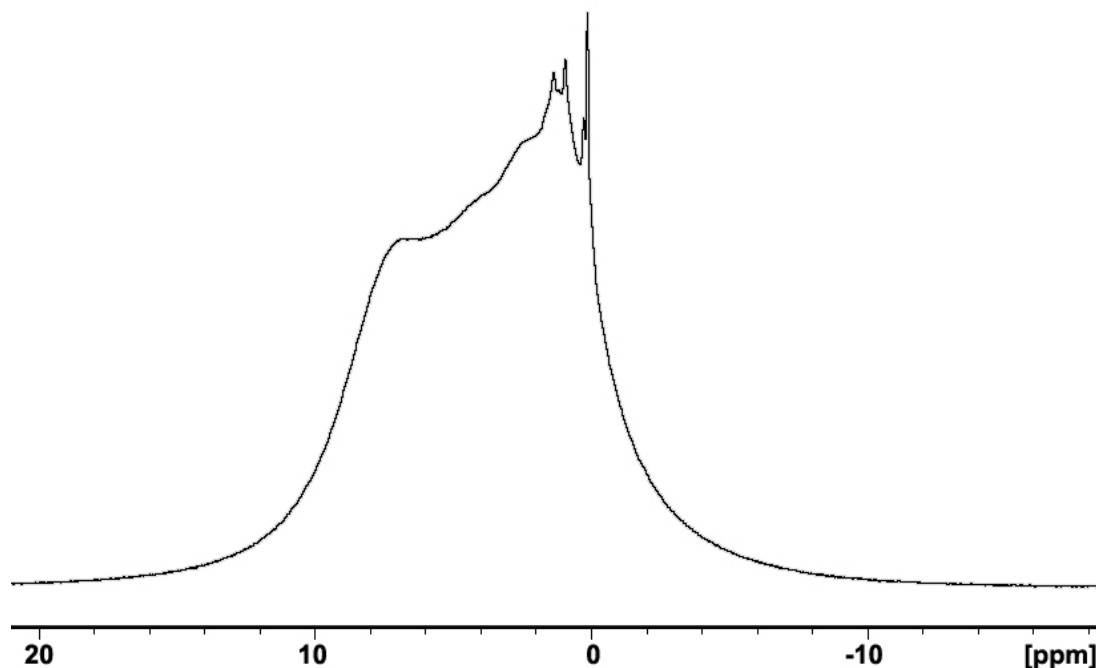
*Abbildung 5.17: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von **31**.*

Im ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum von **31** wurden Resonanzsignale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -83.1$ ppm für die Fluoratome der CF_3 -Gruppen und Signale im Bereich bei chemischen Verschiebung von $\delta = -114$ ppm bis $\delta = -128$ ppm für die Fluoratome der CF_2 -Gruppen detektiert (siehe *Abbildung 5.18*). Dies weist ebenfalls auf zwei nicht äquivalente fluorierte Alkylketten hin.



*Abbildung 5.18: ^{19}F -MAS-NMR-Spektrum von **31**.*

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **31** resultieren Resonanzsignale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.10$ ppm für die aromatischen Protonen, sowie im für CH_2 -Gruppen typischen Bereich von $\delta = 1.35$ ppm bis 0.93 ppm (siehe *Abbildung 5.19*).



*Abbildung 5.19: ^1H -MAS-NMR-Spektrum von **31**.*

Mittels der aus der MAS-NMR-Spektroskopie gewonnenen Daten kann folglich von der Koordination des *Pincer*-Liganden mit fluorierten Alkylketten am Aluminiumzentrum ausgegangen werden. Die Daten sind mit der in *Abbildung 5.15* gezeigten Struktur **31** vereinbar. Die Bildung von höheren Agglomeraten oder komplexen Aluminiumclusterverbindungen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

5.2.1.1 Reaktivität von $[\text{Al}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)\text{I}_2]$ (**31**)

Weitere Reaktivitätsuntersuchungen ausgehend von der Verbindung $[\text{Al}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)\text{I}_2]$ (**31**) bezüglich der C-C-Bindungsknüpfung aromatischer Substrate wurden durchgeführt (siehe *Abbildung 5.20*). Die Auswahl an Aromaten

wurde variiert, um katalytisch sowohl Homo- als auch Heterokupplungsprodukte erhalten zu können. Bei Einsatz von zwei aromatischen Edukten wurden beide als Lösungsmittel eingesetzt. So konnte neben der Bildung von Biphenyl nach C-H-Bindungsaktivierung von Benzol ebenfalls die Bildung von 4,4'-Dimethyl-1,1'-biphenyl nach C-H-Bindungsaktivierung in 1-Position von Toluol mittels GC-MS beobachtet und nachgewiesen werden. Weiterhin war die Synthese von 4-Methyl-1,1'-biphenyl ausgehend von Benzol und Toluol erfolgreich.

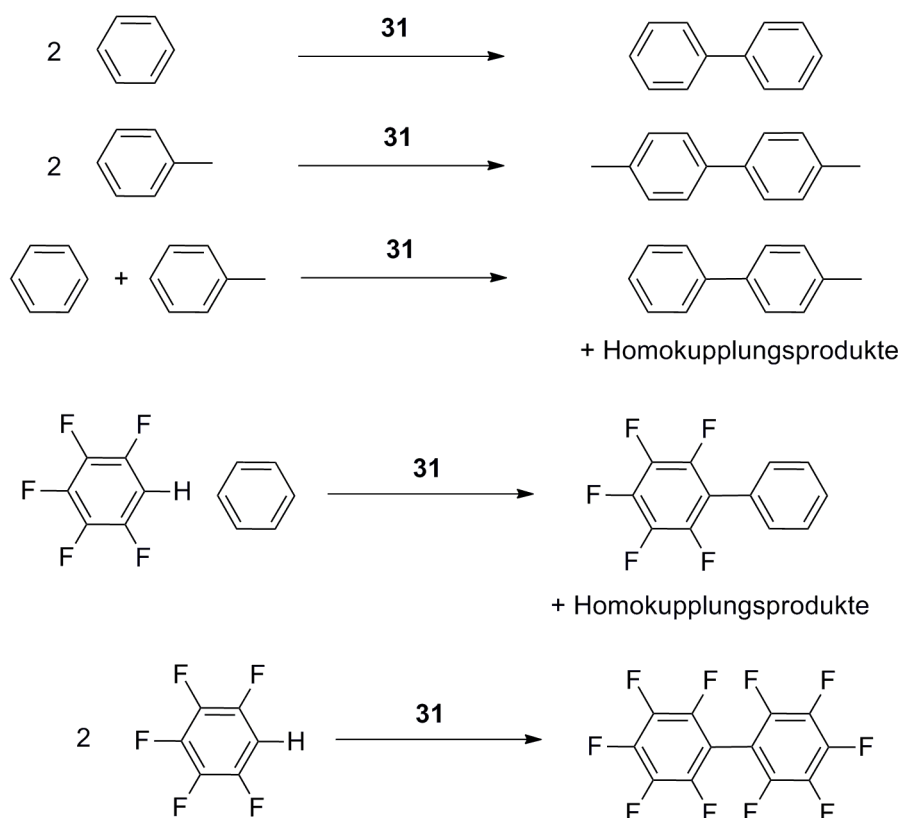


Abbildung 5.20: C-H-Bindungsaktivierung am Aromaten und Bisarylbildung mittels $[Al((C_6H_3)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)I_2]$ (**31**).

Eine C-H-Bindungsaktivierung an 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol wurde hingegen nicht beobachtet. Verwendet man Pentafluorbenzol als Reagenz, kann mittels GC-Massenspektrometrie die Bildung von perfluoriertem Biphenyl bestätigt werden. Wird ein 1:1-Gemisch aus Benzol und Pentafluorbenzol angeboten, kann neben den Massenfragmenten der Homokupplungsprodukte ebenfalls die Bildung des Pentafluoro-1,1'-biphenyls detektiert werden.

Mittels der Verbindung $[\text{Al}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)\text{I}_2]$ (**31**) kann offensichtlich unter milden Bedingungen die dehydrogenierende Kupplung von Arylen erfolgen. Die Bildung solcher Biphenyle speziell ausgehend von einer C-H-Aktivierung bedarf meist drastischer Reaktionsbedingungen. Aufgrund eines großen industriellen Interesses sind neue und vor allem mildere Wege zu solchen Verbindungen erwünscht.^[75] Die Synthese von Biphenyl kann zum Beispiel mittels photochemischer Methoden, anodischer Oxidation, oder in Gegenwart von Vanadium-, Thallium- oder Manganoxidantien^[75a], aber auch mittels Palladium(II)-chlorid unter oxidativen Bedingungen im Autoklaven^[76] oder heterogen vermittelt^[77] erfolgen. Biphenyl kann beispielsweise auch über die dehydrogenierende Kupplung von Benzol in der Gasphase bei mindestens 1000 °C in einem Ofen mit Ni/Cr- Stahlwänden hergestellt werden.^[78]

5.2.2 Synthese von Palladium-(O,C,O)-Komplexen

Die Bildung von Palladazyklen kann prinzipiell auf verschiedenen Wegen erfolgen. Die direkte chelatassistierte Insertion des Palladiums in die C-H-Bindung des Ligandrückgrats ist der gängige Syntheseweg. Die Gegenwart einer Base ist dabei von großer Wichtigkeit.^[21, 79] Der hierbei gebildete Halogenwasserstoff würde zur Zersetzung des Komplexes beitragen. Die Generierung weiterer Palladazyklen, die nicht auf besagtem Wege synthetisiert werden können, ist alternativ über die oxidative Addition von Arylhalogeniden möglich.^[21] Eine weitere Möglichkeit ist die der Transmetallierung, bei der der lithiierte Ligandvorläufer mit einem Palladiumprecursorkomplex zum gewünschten Produkt umgesetzt wird.^[80]

Für die Synthese des ersten Palladium-(O,C,O)-*Pincer*-Komplexes mit fluorierten Alkylketten wurde der Weg der Insertion in die C-H-Bindung des Ligandrückgrats gewählt. Der fluorierte Ligandvorläufer $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-}1,3\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2$ (**20**) wurde wie angestrebt in THF mit *trans*-Bis(acetonitril)dichloropalladium(II) (**33**) in Gegenwart von Natriumcarbonat zu dem in *Abbildung 5.21* dargestellten Komplex $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2(\text{Cl})]$ (**34**) umgesetzt.^[81]

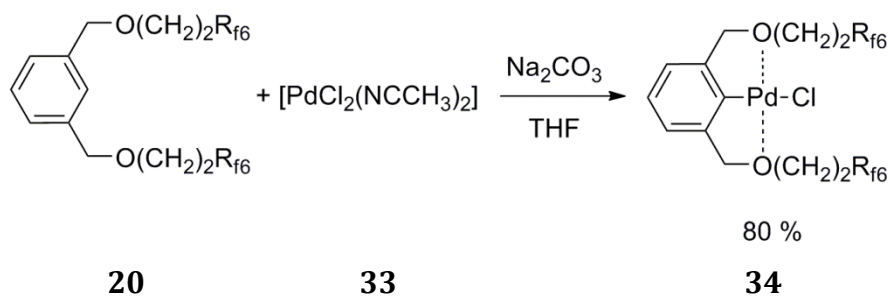


Abbildung 5.21: Synthese von $[Pd(C_6H_3)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2](Cl)$ (**34**).

Das rote ölige Produkt konnte in 80 %iger Ausbeute synthetisiert werden. Der so erhaltene Komplex **34** ist in Lösung nur wenige Stunden stabil. Die Fällung eines schwarzen Feststoffes wird beobachtet, wobei es sich wahrscheinlich um eine Palladium(0)-Verbindung oder Palladium(0) handelt. Die Löslichkeit der Verbindung **34** ist auf wenige Lösungsmittel beschränkt, in Perfluormethylcyclohexan ist die Löslichkeit sehr gering. Der Komplex $[Pd(Cl)((C_6H_3)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)]$ (**34**) wurde mittels NMR-Spektroskopie in Toluol- D_8 und mittels ESI-TOF-Massenspektrometrie in Acetonitril charakterisiert. Im 1H -NMR-Spektrum fand man bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.18$ ppm ein Singulettssignal, welches den benzyllischen Protonen von **34** zugeordnet werden kann. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.57$ ppm beziehungsweise bei $\delta = 3.37$ ppm konnten die Multipletts für die alkylischen Protonen beobachtet werden. Die Resonanzsignale der aromatischen Protonen wurden vom Restprotonensignal des Lösungsmittels überlagert. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wurde ein Satz von sechs Resonanzsignalen für die Fluoratome der zehn CF_2 - sowie den beiden CF_3 -Gruppen detektiert. Die aus den ESI-TOF-Messungen erhaltenen *Masse-zu-Ladung*-Verhältnisse von $m/z = 973.1$ und $m/z = 1009.2$ waren den Ionen $[M + H^+]$ ($m/z = 973.2$) sowie $[M^+ + NCCH_3]$ (1009.3) zuzuordnen. Aufgrund der ge-ringen Stabilität von **34** könnte eine Koordination von $((C_6H_3)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)^-$ als nicht chelatisierender monoanionischer Ligand in Betracht kommen. Begründet könnte dies durch eine sehr schwache Palladium-Sauerstoff-Wechselwirkung oder durch die Koordination eines Lösungsmittel-moleküls sein. Aufschluss hierüber kann nur eine Röntgenkristallstrukturanalyse geben. Die Lithiumverbindung $[Li((C_6H_3)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)]$ (**21**) konnte für die Synthese von Verbindung **33** nicht verwendet werden.

Ein im Gegensatz zu Verbindung **34** stabilerer Komplex könnte ein kationischer Palladiumkomplex sein, da hier eine Koordination der Ethergruppen des *Pincer*-Liganden wahrscheinlicher ist. Zunächst wurde *trans*-[PdCl₂(NCCH₃)] (**34**) mit zwei Äquivalenten Silberhexafluorophosphat in Acetonitril unter Fällung von Silberchlorid umgesetzt. Ein dikationischer Palladiumacetonitrilkomplex **35** wurde erhalten (siehe *Abbildung 5.26*). Laut Elementaranalyse dieses dikationischen Zwischenprodukts sind drei Acetonitrilliganden am Palladiumatom koordiniert. Die Verbindung **35** ist als Feststoff nicht dauerhaft in einer Argonatmosphäre lagerbar. Der Komplex **35** wurde anschließend *in situ* mit dem Ligandvorläufer (C₆H₄)-1,3-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂ (**20**) in Gegenwart von Natriumcarbonat umgesetzt. Der Komplex [Pd((C₆H₃)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂)(NCCH₃)] [PF₆] (**36**) konnte so erhalten werden (siehe *Abbildung 5.22*).

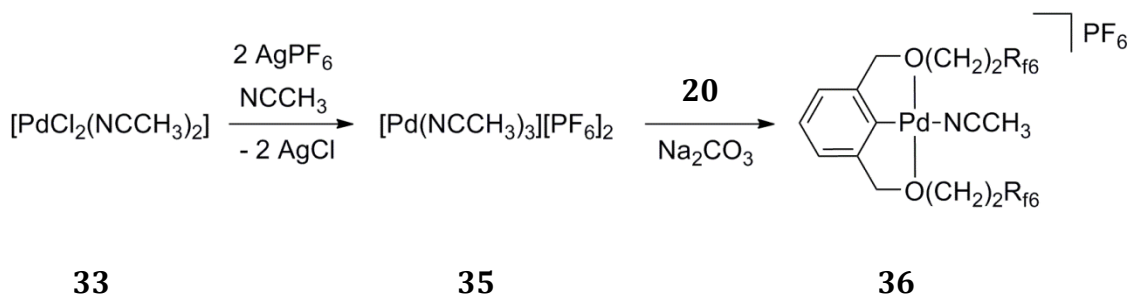


Abbildung 5.22: Synthese von
[Pd((C₆H₃)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂)(NCCH₃)] [PF₆] (**36**).

Bei längerem Trocknen im Vakuum wurde die Zersetzung von **36** beobachtet. Die Charakterisierung von **36** konnte jedoch mittels NMR-Spektroskopie, ESI-TOF-Massenspektrometrie, sowie IR-Spektroskopie erfolgen. Nach einer Stunde in THF-d₈ wurde ebenfalls die Zersetzung von **36** beobachtet. Im ¹H-NMR-Spektrum fand man ein Multiplett für die aromatischen Protonen von **36** bei einer chemischen Verschiebung von δ = 7.31 ppm. Bei einer chemischen Verschiebung von δ = 4.63 ppm wurde das Resonanzsignal, welches den benzylicischen Protonen zugeordnet werden kann, als Singulett detektiert. Für die alkylicischen Protonen resultieren ein Triplettssignal bei einer chemischen Verschiebung von δ = 3.81 ppm mit einer Kopplungskonstante von ³J_{HH} = 6.6 Hz und ein Multiplett bei einer chemischen Verschiebung von δ = 2.70 ppm. Für die Fluoratome der fluorierten Alkylketten wurde ein Satz von sechs komplexen Multiplettsignalen detektiert. Für das Kation wurde mittels ESI-TOF-

Massenspektrometrie ein *Masse-zu-Ladung*-Verhältnis für das Molekölion $[M^+]$ von $m/z = 976.805$ gefunden.

Im IR-Spektrum wurde für die CN-Streckschwingung des koordinierten Acetonitrils in **36** eine Bande bei $\tilde{\nu} = 2335 \text{ cm}^{-1}$ detektiert. Im Vergleich zu der im IR-Spektrum des Eduktkomplexes *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (**33**) gefundenen Bande für die CN-Streckschwingung liegt die des Produkts **36** bei deutlich höheren Energien (**33**: 2316 cm^{-1}).

Alternativ kann $[\text{Pd}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{NCCH}_3)][\text{PF}_6]$ (**36**) ausgehend von $[\text{Pd}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{NCCH}_3)]$ (**34**) in Acetonitril durch Umsetzung mit Silberhexafluorophosphat erhalten werden (siehe *Abbildung 5.23*). Der Komplex **36** ist in Acetonitril sehr stabil, ist aber in THF nur kurze Zeit detektierbar. In Perfluormethylcyclohexan ist Verbindung **36** nicht löslich.

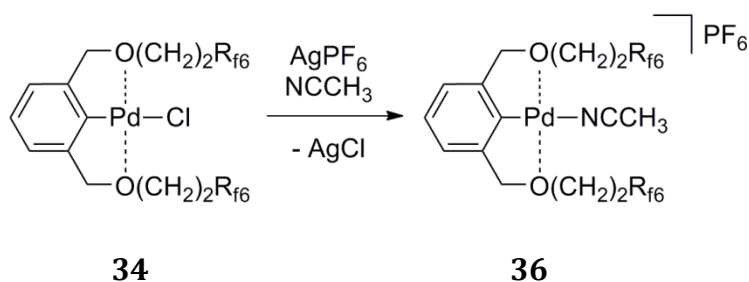


Abbildung 5.23: Alternative Synthese von $[\text{Pd}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{NCCH}_3)][\text{PF}_6]$ (**36**).

Das nicht fluorierte Analogon von Verbindung **34** wurde ausgehend von der Organolithiumverbindung $[\text{Li}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)]$ (**22**) synthetisiert. Dafür wurde **22** *in situ* mit *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (**33**) in THF zu dem nicht fluorierten Palladiumkomplex $[\text{Pd}(\text{Cl})((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-(CH}_2\text{OCH}_3)_2)(\text{THF})]$ (**37**) umgesetzt (siehe *Abbildung 5.24*).

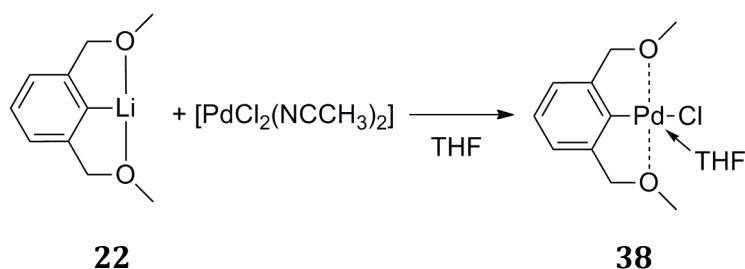


Abbildung 5.24: Synthese von $[\text{Pd}(\text{Cl})((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2)(\text{THF})]$ (**37**).

Ebenso wie im Falle des fluorierten Analogons konnte nach Aufarbeitung das rote ölige Produkt **37** erhalten werden. Dieses wurde mittels NMR-Spektroskopie, sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Im ^1H -NMR-Spektrum wurden für die aromatischen Protonen zwei Multiplettsignale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.81$ ppm beziehungsweise $\delta = 6.68$ ppm detektiert. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.37$ ppm fand man ein breites Resonanzsignal, welches den benzylicischen Protonen zugeordnet werden kann. Für die Protonen der Methylgruppen in direkter Nachbarschaft zu den Sauerstoffdonoratomen wurde ein breites Singulettssignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.31$ ppm detektiert. Die breiten Resonanzsignale lassen den Schluss zu, dass die Struktur in Lösung fluktuiert. Es ist vorstellbar, dass eine Palladium-Sauerstoff-Bindung in Lösung reversibel gebildet und gebrochen wird. Ein Molekül THF koordiniert außerdem am Palladiumzentrum. Hierfür wurden im ^1H -NMR-Spektrum Multiplettsignale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.38$ ppm beziehungsweise 1.54 ppm im Verhältnis 1:1 detektiert. Im GC-Massenspektrometer wurde der Molekülpeak $[\text{M}^+ \cdot \text{THF}]$ mit $m/z = 306$ (ber. für $[\text{M}^+ \cdot \text{THF}]$: $m/z = 306$) detektiert. Außerdem wurde eine korrekte Elementaranalyse erhalten.

Zur Darstellung eines zu **36** analogen nicht fluorierten Komplexes wurde der Komplex **37** in Acetonitril mit einer Lösung von Silberhexafluorophosphat umgesetzt (siehe *Abbildung 5.25*). Der so gebildete Komplex $[\text{Pd}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2)(\text{NCCH}_3)][\text{PF}_6]$ (**38**) wurde in 88 %iger Ausbeute erhalten.

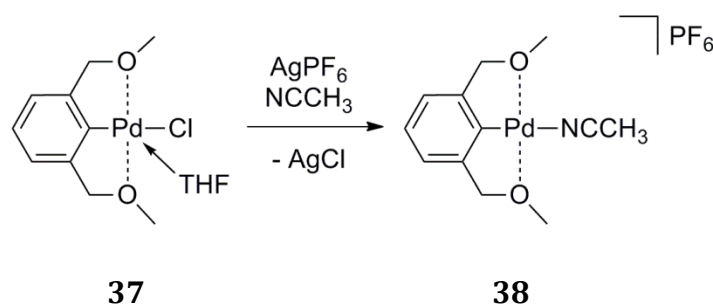


Abbildung 5.25: Synthese von $[Pd((C_6H_3)-2,6-(CH_2OCH_3)_2)(NCCH_3)][PF_6]$ (**38**).

Verbindung **38** wurde mittels NMR-Spektroskopie und IR-Spektroskopie charakterisiert. Im 1H -NMR-Spektrum von **38** wurde ein breites Multiplettsignal resultierend aus den Resonanzen der aromatischen Protonen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.94$ ppm detektiert. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.99$ ppm fand man die Resonanzsignale der vier benzylichen Protonen. Den Protonen der Methylgruppen wurde das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.48$ ppm zugeordnet. Für die Protonen des koordinierten Acetonitrilliganden wurde ein breites Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.02$ ppm detektiert. Im IR-Spektrum wurde die CN-Streck-schwingung des koordinierten Acetonitrils als Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} = 2275\text{ cm}^{-1}$ detektiert. Im Vergleich zum fluorierten Analogon ($\tilde{\nu} = 2335\text{ cm}^{-1}$) ist die CN-Schwingungsfrequenz geringer, was auf eine schwächere CN-Bindung hinweisen kann.

5.2.2.1 Theoretische Untersuchungen zur Struktur der Palladium-(O,C,O)-Komplexe

Die experimentell ermittelten Daten zur Charakterisierung der in Kapitel 5.2.2 vorgestellten Palladiumkomplexe liefern Informationen über die Zusammensetzung der Moleküle. Weiterhin können Aussagen über die Vollständigkeit der Reaktionen und der erhaltenen Nebenprodukte erfolgen. Nicht gesichert sind die tatsächlichen Strukturen im Festkörper für die Komplexe **34**, **36**, **37** und **38**. Die geringe Stabilität des fluorierten Komplexes $[Pd(Cl)((C_6H_3)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)]$ (**34**) und dessen nicht fluoriertem Analogon $[Pd(Cl)((C_6H_3)-2,6-(CH_2OCH_3)_2(THF))]$ (**37**) könnte auf eine nur schwache Palladium-Sauerstoff-Bindung hindeuten, oder es ist gar das Vorliegen des (O,C,O)-Liganden als nicht chelatisierender anionischer Ligand denkbar. Aufgrund

dieser Überlegungen wurden DFT-Berechnungen für die jeweiligen Strukturen durchgeführt. Daraus können Informationen über die Palladium-Sauerstoff-Abstände der Verbindungen in der Gasphase erhalten werden.

Alle mit Avogadro modellierten Palladiumkomplexe wurden mittels *Gaussian* (B3LYP/cc-pvdz) optimiert. Für den Komplex **34** wurde eine quadratisch-planare Anordnung gefunden. Die fluorierten Seitenketten des Liganden sind auf unterschiedlichen Seiten der Koordinationsebene angeordnet (siehe *Abbildung 5.26*).

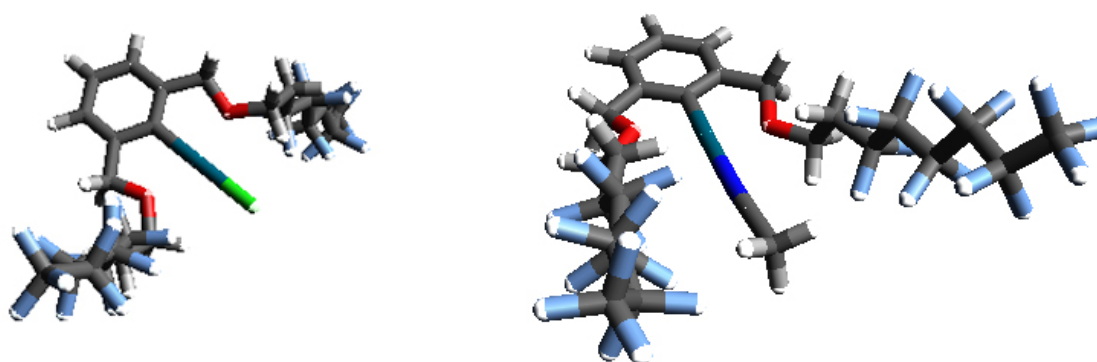


Abbildung 5.26: DFT/B3LYP optimierte Strukturen für die Komplexe $[\text{Pd}(\text{Cl})((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)]$ (**34**) und das Kation in $[\text{Pd}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{NCCH}_3)]$ (**36**).

Für den Komplex $[\text{Pd}(\text{Cl})((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)]$ (**34**) wurden Palladium-Sauerstoff-Abstände von 2.136 Å berechnet. Für das Kation in Verbindung **36** wurde eine nahezu quadratisch-planare Geometrie ermittelt. Die fluorierten Alkylketten zeigen kaum aus der Koordinationsebene heraus. Die Palladium-Sauerstoff-Abstände in dem fluorierten Komplex $[\text{Pd}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{NCCH}_3)]$ (**36**) wurden mit 2.133 Å sowie 2.145 Å berechnet. Für die nicht fluorierten Palladiumkomplexe **37** und **38** wurden ebenfalls quadratisch-planare Geometrien bestimmt (siehe *Abbildung 5.27*).

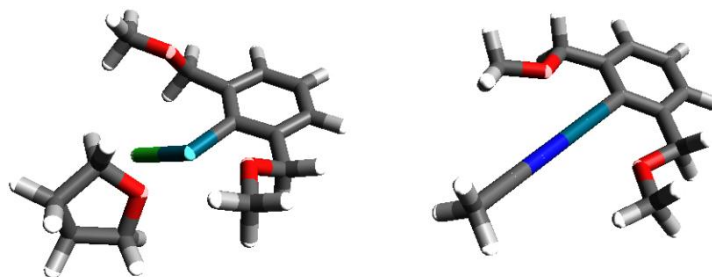


Abbildung 5.27: DFT/B3LYP optimierte Strukturen für die Komplexe $[\text{Pd}(\text{Cl})((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{OCH}_3)_2)(\text{THF})]$ (**37**) und das Kation $[\text{Pd}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_3)_2)(\text{NCCH}_3)]$ in **38**.

Die mittels DFT-Rechnung optimierte Struktur für den Komplex $[\text{Pd}(\text{Cl})((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{OCH}_3)_2)(\text{THF})]$ (**37**) bestätigt die Koordination eines Moleküls THF. Dies ist durch die reversible Anbindung des Liganden möglich, was ebenfalls aus der optimierten Struktur ersichtlich ist. Der Abstand vom Palladium zu dem Sauerstoffatom des THF-Moleküls beträgt 2.282 Å. Zu den Sauerstoffatomen des *Pincer*-Liganden werden ein kurzer sowie ein großer Abstand bestimmt. Während der kurze Abstand mit 2.177 Å eine bindende Wechselwirkung belegt, kann bei dem langen Abstand von 3.430 Å nicht von einer Palladium-Sauerstoff-Wechselwirkung ausgegangen werden.^[8a, 67, 82]

5.2.2.2 Reaktivitätsstudien für die fluorierten Palladium-(O,C,O)-Komplexe

Die Umsetzung des Komplexes $[\text{Pd}(\text{Cl})((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)]$ (**34**) mit Wasserstoff, Wasser oder Lithiumtriethylborhydrid resultierte jeweils in der Demetallierung des Liganden (siehe *Abbildung 5.28*). Es konnte die Bildung von Palladium(0) beobachtet werden. Eine Demetallierung des Liganden ist im Falle von Palladiumverbindungen nicht ungewöhnlich.^[2e, 67, 83] Der Ligand kann protoniert werden. Unter Einsatz von Natriumhydrid wird zunächst die Bildung von Wasserstoff beobachtet, was mit Spuren von Wasser erklärt werden könnte. Im weiteren Verlauf der Reaktion entsteht wiederum eine Palladium(0)-Verbindung.

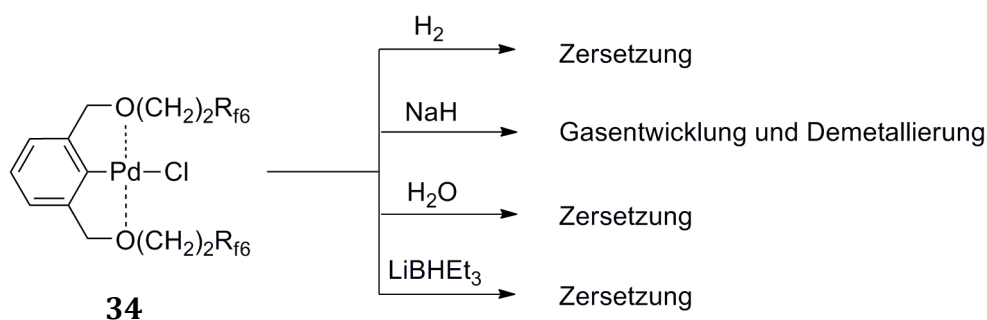


Abbildung 5.28: Reaktivitätsstudien an $[Pd(Cl)((C_6H_3)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)]$ (**34**).

Im Gegensatz zu dem Komplex $[Pd(Cl)((C_6H_3)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)]$ (**34**), dessen Dissoziation in Lösung schnell voran schreitet, ist der Komplex $[Pd((C_6H_3)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)(NCCH_3)][PF_6]$ (**36**) (vgl. *Abbildung 5.23*) in Lösung stabil. Die Umsetzung von Komplex **36** mit Wasserstoff führte zur Protonierung des Liganden (siehe *Abbildung 5.29*).

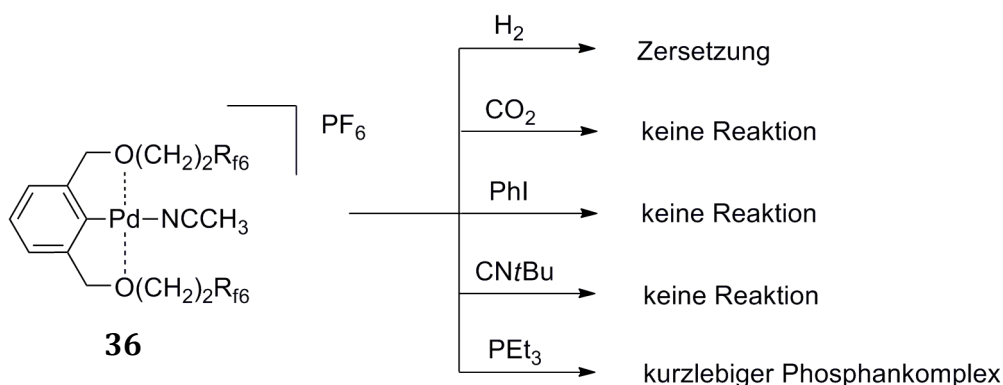


Abbildung 5.29: Reaktivitätsstudien an $[Pd((C_6H_3)-2,6-(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)(NCCH_3)][PF_6]$ (**36**).

Gegenüber Kohlendioxid, *tert*-Butylisonitril oder Phenyljodid wurde keinerlei Reaktion beobachtet. Nach Zugabe von Triethylphosphan zu einer Lösung von **36** kann kurzzeitig im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ein Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 34$ ppm detektiert werden, was auf einen Phosphankomplex hinweist. Zwei Stunden später wird dieses Signal nicht mehr beobachtet.

5.2.3 Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ mit 1-Br-(C₆H₃)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂ (**19**)

Platin(0) kann in Kohlenstoff-Halogen-Bindungen insertieren.^[84] Das Metall-zentrum ändert dabei seine Oxidationsstufe zu +2. Auf diesem Wege sollte ein Platin-(O,C,O)-Komplex ausgehend von den Ligandenvorläufern 1-Br-(C₆H₃)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂ (**19**) und 1-Br-(C₆H₃)-2,6-(CH₂OCH₃)₂ durch Umsetzung mit $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ synthetisiert werden können.^[85] Nach einer Umsetzung wurde die Bildung des literaturbekannten Platinkomplexes $[\text{Pt}(\text{Br})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**39**) und des Homokupplungsprodukts $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2]_2$ beobachtet (siehe *Abbildung 5.30*).^[86]

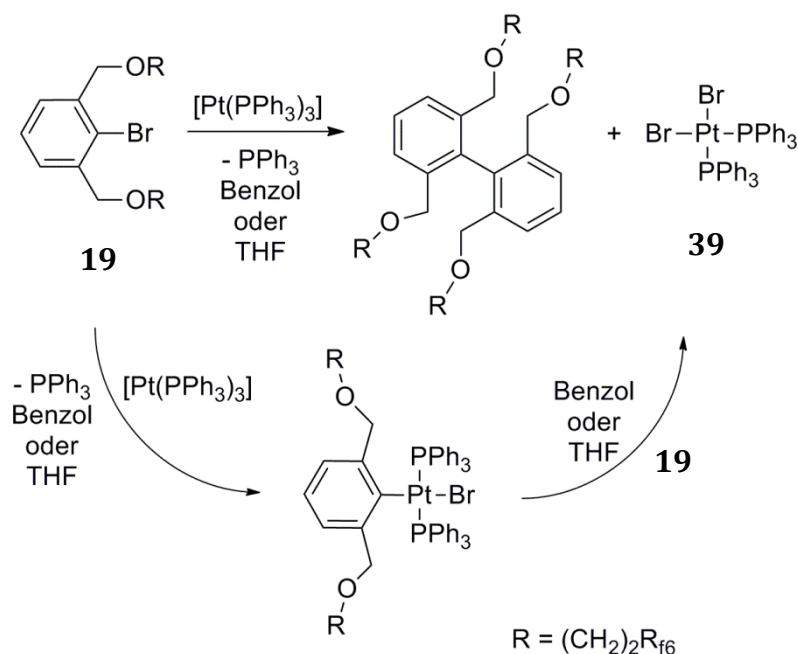


Abbildung 5.30: Umsetzung von 1-Br-(C₆H₃)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂ (**19**) mit $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$: Bildung von $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2]_2$ und von $[\text{PtBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**39**).

Die Entstehung dieser beiden Produkte lässt auf die oxidative Addition von 1-Br-(C₆H₃)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂ (**19**) am Platinzentrum schließen. Die Kohlenstoff-Brom-Bindung von 1-Br-(C₆H₃)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂ (**19**) wird dabei aktiviert. Die Verbindung **19** fungiert damit als Substrat und nicht als ein das Metallzentrum stabilisierender Ligand (vgl. *Abbildung 5.30*). Wird 1-Br-(C₆H₃)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂ (**19**) mit $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ umgesetzt, kann im Laufe der Reaktion mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie die Bildung des Komplexes *trans*-

$[\text{Pt}(\text{Br})(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{PPh}_3)_2]$ (vgl. *Abbildung 5.30*) nachgewiesen werden. Neben dem Resonanzsignal, das noch vorhandenem Edukt $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ zugeordnet werden kann, wurde das Singulettsignal mit den zugehörigen Platin-satelliten bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 39.9$ ppm der Verbindung *trans*- $[\text{Pt}(\text{Br})(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{PPh}_3)_2]$ zugeordnet (vgl. *Abbildung 5.30*). Die Kopplungskonstante, die aus der Kopplung der Phosphoratome der zueinander *trans*-ständigen Triphenylphosphanliganden resultiert, wurde mit $^2J_{\text{PP}} = 54$ Hz bestimmt. Die für einen Platin(II)-Komplex charakteristische Platin-Phosphor-Kopplung ist $^1J_{\text{PtP}} = 3121$ Hz. Im LIFDI-TOF-Massenspektrometer wurde das *Masse-zu-Ladung*-Verhältnis von $m/z = 798.0$ detektiert, das dem Ion $[\text{Pt}(\text{Br})(\text{PPh}_3)_2]^+$ (ber. $m/z = 798.0$) zu zuordnen ist.

Im Falle des nicht fluorierten Analogon konnte ebenfalls die Bildung von $[\text{PtBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**39**) sowie die Bildung der Verbindung $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]_2$ beobachtet werden. Eine mit der Verbindung *trans*- $[\text{Pt}(\text{Br})(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{PPh}_3)_2]$ vergleichbare Zwischenstufe, wie sie im Falle der fluorierten Verbindung NMR-spektroskopisch detektiert wurde, wurde im Falle des nicht fluorierten Analogon nicht nachgewiesen. Die fluorierte Alkylkette könnte hier für eine zusätzliche Stabilisierung zur Verfügung stehen, was die Detektion des Intermediats ermöglicht.

Im Falle von Platin(0)-Komplexen werden derartige Homokupplungsreaktionen bei oxidativen Additionen üblicherweise nicht beobachtet.^[87] Typischerweise werden Bisarylkomponenten zum Beispiel effizient mittels der *Ullmann*-Reaktion kupferkatalysiert, oder mittels diverser Nickel- oder Palladiumkatalysatoren, synthetisiert.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

Arbeitstechnik

Die nachfolgend aufgeführten Synthesen wurden, soweit nicht anders beschrieben, in einer Argonatmosphäre unter Feuchtigkeits- und Luftausschluss an einer *Schlenk line* durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und gereinigt, in einer Argonatmosphäre destilliert und vor ihrem Einsatz entgast.^[88]

Chemikalien

Von der Firma *Sigma-Aldrich* wurden folgende Chemikalien bezogen: Natrium-hydrid, Lithiumaluminiumhydrid, Triethylamin, Diethylamin, Cyclooctan, 1,5-Cyclooctadien, 1,3-Dihydroxy-benzol, 2,6-Bis(chloromethyl)pyridin, Phosphortrichlorid, $[\text{Ru}(\text{C}_4\text{H}_7)_2(\text{cod})]$.

Die Chemikalien Silberhexafluorophosphat, 1H,1H,2H,2H-Tridecafluorooctylidiodid, 1H,1H,2H,2H-Tridecafluorooctylbromid sowie 1H,1H,2H,2H-Tridecafluorooctanol wurden von der Firma *ABCR* erworben.

Die Verbindung 1-Brom-2,6-bis(brommethyl)benzol wurde ausgehend von 1-Bromxylol durch Umsetzung mit *N*-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff erhalten.^[89] Diethylaminophosphordichlorid wurde ausgehend von Diethylamin und Phosphortrichlorid synthetisiert.^[25c]

6.2 Instrumentelle Analytik

Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die ^1H -, ^{19}F -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - sowie die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden an einem Bruker DPX 300 oder an einem Bruker AV 300 Spektrometer aufgenommen. Die ^{27}Al - und ^7Li -NMR-Spektren wurden vom NMR-Service des Instituts für Chemie an einem Bruker AV II 500 gemessen. Alle Messungen wurden in der Regel bei 25 °C durchgeführt. Die Spektren wurden im Falle der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen auf die jeweils verwendeten Lösungsmittel referenziert (^1H -NMR: $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ $\delta = 7.15$ ppm, CDCl_3 $\delta = 7.26$ ppm, THF-d_7 $\delta = 3.58$ ppm, Toluol-d_7 $\delta = 2.30$ ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: C_6D_6 $\delta = 128.06$ ppm, THF-d_8 $\delta = 67.21$ ppm). Als Referenz für die Spektren aller weiteren vermessenen Kerne wurden externe Standards als Referenzen heran gezogen (^{19}F -NMR: C_6F_6 $\delta = -162.9$ ppm; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 85 %ige H_3PO_4 $\delta = 0.00$ ppm; ^{27}Al -NMR: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ in D_2O $\delta = 0.00$ ppm; ^7Li -NMR: LiCl in D_2O $\delta = 0.00$ ppm). Die Messungen wurden bei Frequenzen von 300.1 MHz für ^1H , bei 282.4 MHz für ^{19}F , bei 75.5 MHz für $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, bei 121.5 MHz für $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ durchgeführt, sowie bei Frequenzen von 194.4 MHz für ^7Li und bei 104.3 MHz für ^{27}Al .

Die MAS-NMR-Spektren der Feststoffe wurden an einem Bruker Avance 400 Spektrometer bei Frequenzen von 104.3 MHz für ^{27}Al , 376.4 MHz für ^{19}F sowie 400.1 MHz für ^1H gemessen. Die Messungen wurden unter Verwendung eines 2.5 mm Rotors bei Rotationsraten von 24 kHz, 25 kHz im Falle der ^{27}Al -, sowie der ^1H -MAS-NMR-Spektren durchgeführt. Im Falle der ^{19}F -MAS-NMR-Messungen wurde eine Rotationsfrequenz von 15 kHz eingesetzt.

Alle Werte chemischer Verschiebungen sind als δ -Werte in parts per million (ppm) gegen die entsprechende Referenz angegeben. Beträge der Kopplungskonstanten J werden in Hertz (Hz) angegeben. Die zur Beschreibung der Resonanzsignal-multiplizitäten verwendeten Abkürzungen sind: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qu = Quintett, sept = Septett, m = Multiplett, br = breit.

GC-Massenspektrometrie (GC/MS)

Die GC-MS-Messungen wurden an einem Agilent 5973N GC/MS-System mittels Elektronenstoßionisation (70 eV), Quadrupol-Massenfilter und einem Elektron-Multiplier als Detektor durchgeführt.

ESI- Massenspektrometrie (ESI-MS)

Die ESI-Massenspektren wurden an einem Esquire 3000 Ion-trap Massenspektrometer von Bruker vom MS-Service des Instituts für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin aufgenommen.

LIFDI-TOF-Massenspektrometrie (LIFDI-TOF-MS)

Die LIFDI-TOF-MS-Messungen wurden an einem micromass Q-ToF-2™ Massenspektrometer mit LIFDI 700 Ionenquelle der Firma Linden CMS durchgeführt.

Infrarot-Spektroskopie (IR)

Die Infrarotspektren wurden mit einem Bruker Vertex 70 Spektrometer aufgenommen, das mit einem pyroelektrischen Detektor (DTGS-Detektor) und einer Golden-Gate-ATR-Einheit (Diamant; 4000-400 cm⁻¹) ausgestattet ist. Es wurden Feststoffproben in einer Argonatmosphäre vermessen.

UV/Vis-Spektroskopie

Die Messungen im UV/Vis-Bereich wurden an einem Cary 100 Scan Spektrophotometer der Firma Varian durchgeführt. Die Proben wurden in Quarzglas-küvetten (Suprasil) präpariert und vermessen.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin mit einem HEKAtech Euro EA Elemental Analyzer 3000 gemessen. Die Proben wurden zur Bestimmung der C-, H- und N-Gehalte in Silberschiffchen abgefüllt und verbrannt.

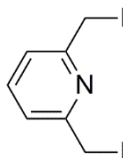
Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Bestimmungen der Strukturen im Festkörper wurden im analytischen Labor der Humboldt-Universität zu Berlin durchgeführt an einem STOE IPDS 20 Diffraktometer bei 100 K unter Verwendung von $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung mit $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ durchgeführt. Die Molekülstrukturen im Festkörper wurden mit direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F2 mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome verfeinert.

6.3 Synthesen zu hochfluorierten Phosphanen sowie (P,C,P)- und (P,N,P)-Verbindungen

6.3.1 Synthese von 2,6-Bis(iodmethyl)pyridin

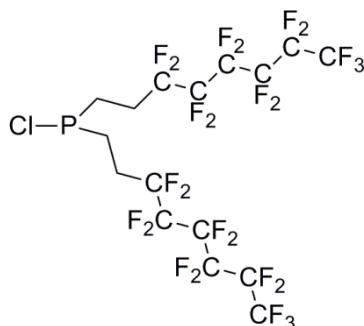
Es wird 1.00 g 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin (5.6 mmol) mit 3.70 g Kaliumiodid (22.2 mmol) in 150 mL Aceton über Nacht auf 60°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die etherischen Phasen werden vereinigt und unter vermindertem Druck wird das Lösungsmittel entfernt. Es werden 1.63 g von 2,6-Bis(iodmethyl)pyridin (4.5 mmol; 86 %) als Feststoff erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 6.68 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, ArH); 6.43 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, ArH); 3.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 4H, CH_2I).



6.3.2 Synthese von Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)chlorphosphan (7)

In einem Dreihalskolben mit Schlenkhahn werden 239 mg Magnesiumspäne (9.8 mmol; 1.2 eq) in 30 mL Diethylether vorgelegt. Über einen Tropftrichter werden unter Rühren vorsichtig 2.44 mL 1H,1H,2H,2H-Tridecafluorooctyliodid in 70 mL Diethylether hinzutropft, so dass das Lösungsmittel gelinde siedet. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden unter Rückfluss gerührt und wird anschließend sehr langsam (über mindestens zwei Stunden) zu einer stark verdünnten, auf -50 °C gekühlten, Lösung von 0.43 mL PCl_3 in 150 mL Diethylether getropft. Die Reaktionslösung färbt sich gelb und wird nach vollendeter Zugabe auf Raumtemperatur erwärmt. Die gelbe Lösung wird vom Rückstand durch Filtration mit einer Teflonkanüle getrennt und der Rückstand wird dreimal mit jeweils 50 mL Diethylether gewaschen. Die Etherphasen werden vereinigt und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es wird ein gelber Feststoff erhalten. Möglicherweise entstehendes Nebenprodukt (Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsprodukt) kann aus Toluol gefällt und durch Filtration abgetrennt werden. Durch Umkondensieren werden unerwünschte Phosphate abgetrennt. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6):

δ [ppm] = 1.40 (m, 4H); 0.91 (m, 4H); ^{19}F -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = -81.2 (m, 6F, CF_3); -114.5 (m, 4F, CF_2CH_2); -122.1 (m, 4F, CF_2); -123.1 (m, 4F, CF_2); -123.6 (m, 4F, CF_2); -126.4 (m, 4F, CF_2); ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 102.24 (s); ESI-MS (m/z): gef. für $[\text{M}(\text{O})+\text{H}^+]$ 776.96 (ber. für $[\text{M}(\text{O})+\text{H}^+]$ 776.96) (das Einbringen der Proben-lösung ist nicht vollständig unter Luftausschluss durchführbar).

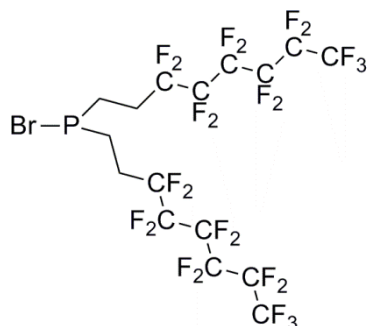


7

6.3.3 Synthese von Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)bromphosphan

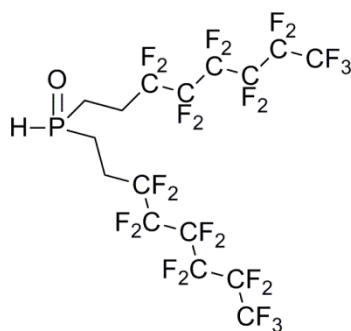
In einem Dreihalskolben mit Schlenkhahn werden 239 mg Magnesiumspäne (9.8 mmol; 1.2 eq) in 30 mL Diethylether vorgelegt. Über einen Tropftrichter werden unter Rühren vorsichtig 3.50 g 1H,1H,2H,2H-Tridecafluorooctylbromid in 70 mL Diethylether hinzugegossen, so dass das Lösungsmittel gelinde siedet. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden unter Rückfluss gerührt und anschließend sehr langsam (über mindestens zwei Stunden) zu einer stark verdünnten, auf -50 °C gekühlten, Lösung von 0.43 mL PCl_3 in 150 mL Diethylether getropft. Die Reaktionslösung färbt sich gelb und wird nach vollendeter Zugabe die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Die gelbe Lösung wird vom Rückstand durch Filtration mit einer Teflonkanüle getrennt und der Rückstand wird dreimal mit jeweils 50 mL Diethylether gewaschen. Die Etherphasen werden vereinigt und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es wird ein gelber, öliges Feststoff erhalten. Entstehendes Nebenprodukt (Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsprodukt **6**) kann aus Toluol gefällt und durch Filtration abgetrennt werden. Durch Umkondensieren werden unerwünschte Phosphane abgetrennt. Durch Halogen-austausch wird neben dem erhaltenen Chlorphosphan **7** das Bromphosphan erhalten. ^1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 1.37 (m, 4H); 0.93 (m, 4H); ^{19}F -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = -81.2 (m, 6F, CF_3); -114.5 (m, 4F, CF_2CH_2); -122.1 (m, 4F, CF_2); -123.1 (m, 4F, CF_2); -123.6

(m, 4F, CF₂); -126.4 (m, 4F, CF₂); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 104 (s); ESI-MS (m/z): gef. für [M(O)+H⁺] 820.9 (ber. für [M(O)+H⁺] 820.9) (das Einbringen der Probenlösung ist nicht vollständig unter Luftausschluss durchführbar).



6.3.4 Synthese von Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)phosphanoxid (9)

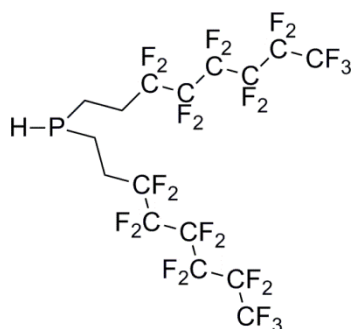
Es werden 115 mg Magnesiumspäne (0.017 mol; 1.2 eq) in 40 mL Diethylether in einem Dreihalskolben vorgelegt. Unter Rühren wird eine Lösung von 3.53 mL 1H,1H,2H,2H-Tridecafluorooctyliodid in 80 mL Diethylether zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch zwei Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung von den Magnesiumspänen durch Filtration abgetrennt, in einem entsprechenden Kolben mit Tropftrichter und Schlenkhahn vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Hierzu wird über eine halbe Stunde eine Lösung von 1 mL Diethylaminophosphordichlorid in 60 mL Diethylether vorsichtig getropft. Anschließend wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und für eine Stunde gerührt. Anschließend werden 10 mL konzentrierter Salzsäure/Wasser (5:1) zugegeben. Die Lösung wird durch Filtration vom Feststoff getrennt. Die wässrige Phase wird einmal mit 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 3.15 g des blassgelben Feststoffs (4.2 mmol; 60 %) erhalten. ¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 6.59 (d, ¹J_{HP} = 570 Hz, 1H, PH); 2.09 (m, 4H, CH₂CF₂); 1.08 (m, 4H, PCH₂); ¹⁹F-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = -81.8 (m, 6F, CF₃); -114.2 (m, 4F, CF₂CH₂); -121.7 (m, 4F, CF₂); -122.7 (m, 4F, CF₂); -123.2 (m, 4F, CF₂); -126.0 (m, 4F, CF₂); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 34.24 (s); CHN: gef. für C₁₆H₉POF₂₆ C, 26.15 %; H, 1.33 % (ber. für C₁₆H₉POF₂₆ C, 25.89 %; H, 1.22 %).



9

6.3.5 Synthese von Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)phosphan (10)

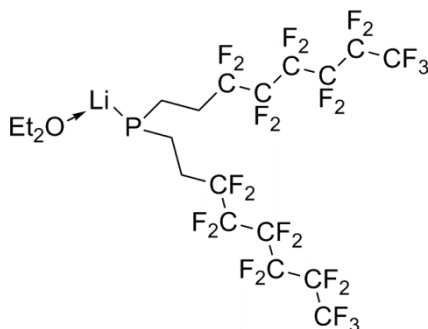
Eine Lösung von 3.154 g Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)phosphanoxid (9) (4.2 mmol) in 60 mL Diethylether wird auf 0 °C gekühlt. Hierzu wird vorsichtig eine Suspension von LiAlH₄ in Diethylether mittels einer Kanüle zugegeben, bis keinerlei Gasentwicklung mehr beobachtet wird. Die Lösung wird vom Feststoff durch Filtration getrennt und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Toluol extrahiert, danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es werden 1.39 g eines weißen Feststoffs (1.9 mmol; 45 %) erhalten. ¹H-NMR (THF-d₈): δ [ppm] = 3.30 (dqu, ¹J_{HP} = 198 Hz, ²J_{HP} = 7.1 Hz, 1H, PH); 1.74 (m, 4H, CH₂CF₂); 1.11 (m, 4H, PCH₂); ¹⁹F-NMR (THF-d₈): δ [ppm] = -82.6 (m, 6F, CF₃); -114.9 (m, 4F, CF₂CH₂); -123.3 (m, 4F, CF₂); -124.3 (m, 4F, CF₂); -124.9 (m, 4F, CF₂); -127.7 (m, 4F, CF₂); ³¹P{¹H}-NMR (THF-d₈): δ [ppm] = -66.08; ESI-MS (m/z): gef. für [M+K⁺] 764.9 (ber. für [M+K⁺] 764.9); CHN: gef. für C₁₆H₉PF₂₆ C, 26.921 %; H, 1.199 % (ber. für C₁₆H₉PF₂₆ C, 26.440 %; H, 1.239 %).



10

6.3.6 Synthese des Lithium-bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)phosphanids (11)

551 mg Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)phosphan (**10**) (0.76 mmol) werden in 25 mL Diethylether gelöst. Bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden 0.48 mL *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan; 0.76 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird zwei Stunden in der Kälte gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und ein beigefarbener Feststoff wird erhalten. ^1H -NMR (THF- d_8): δ [ppm] = 3.38 (q, 4H, Et₂O); 2.25 (m, 4H, CH₂CF₂); 1.72 (m, 4H, PCH₂); 1.12 (m, 6H, Et₂O); ^{19}F -NMR (THF- d_8): δ [ppm] = -81.9 (m, 6F, CF₃); -114.2 (m, 4F, CF₂CH₂); -121.7 (m, 4F, CF₂); -122.7 (m, 4F, CF₂); -123.2 (m, 4F, CF₂); -126.0 (m, 4F, CF₂); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8): δ [ppm] = -23.6 (s); -26.14 (s); CHN: gef. für C₂₀H₁₈OLiF₂₆ C, 29.47 %; H, 1.67 % (ber. für C₂₀H₁₈OLiF₂₆ C, 29.79 %; H, 2.25 %).

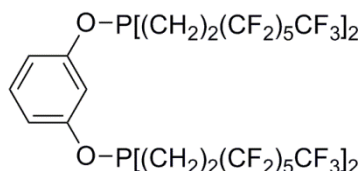


11

6.3.7 Synthese von (C₆H₄)-1,3-(OP((CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂)₂ (**8**)

Es werden 0.116 g 1,3-Dihydroxybenzol (1.05 mmol) mit 0.3 mL Triethylamin (0.22 g; 2.15 mmol) in 5 mL Toluol gelöst und zu einer Lösung von 1.610 g Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)chlorphosphan (**7**) (2.12 mmol) in 20 mL Toluol getropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird durch Filtration vom feinen, farblosen Niederschlag getrennt und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten. Die Abtrennung unbekannter Nebenprodukte ist nicht erfolgreich. ^1H -NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 6.84 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8\text{ Hz}$, 2H, ArH); 6.11-6.07 (m, 1H, ArH); 6.01 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2\text{ Hz}$, 1H, ArH); 1.36 (m, 8H, CH₂CF₂); 0.89 (m, 4H, PCH₂); ^{19}F -NMR (C₆D₆): δ [ppm] = -81.2

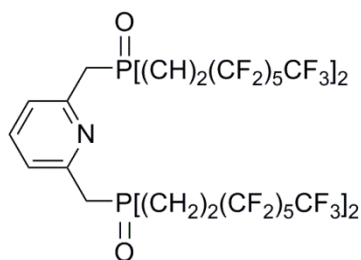
(m, 12F, CF₃); -114.5 (m, 8F, CF₂CH₂); -122.1 (m, 8F, CF₂); -123.1 (m, 8F, CF₂); -123.6 (m, 8F, CF₂); -126.4 (m, 8F, CF₂); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 174.6 (s).



8

6.3.8 Synthese von (NC₅H₃)-1,3-(CH₂P(O)((CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂)₂ (12)

Unter Rühren wird zu einer Suspension von 283.0 mg Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)phosphanoxid (**9**) (0.38 mmol) in 25 mL Diethylether bei 0 °C eine Suspension von 15.3 mg Kaliumhydrid (0.38 mmol) in 10 mL Diethylether gegeben. Ein gelber Feststoff fällt aus der Lösung aus. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 1.5 Stunden gerührt. Die Lösung wird vom Feststoff durch Filtration getrennt und der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. 135.0 mg des erhaltenen braunen Pulvers werden in 10 mL Diethylether aufgenommen und mit 9.0 mg 2,6-Bis(iodmethyl)pyridin (0.03 mmol) in 2 mL Diethylether versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 3.0 mg **12** als blassgelber Feststoff (0.002x10⁻³ mmol; 5 %) erhalten. ¹H-NMR (THF-d₈): δ [ppm] = 7.51 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, pyrH); 7.00 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, pyrH); 3.71 (d, ²J_{HP} = 10.6 Hz, 4H, pyrCH₂); 2.27 (m, 8H, CH₂); 1.73 (m, 8H, CH₂); ¹⁹F-NMR (THF-d₈): δ [ppm] = -82.1 (m, 12F, CF₃); -115.5 (m, 8F, CF₂CH₂); -122.8 (m, 8F, CF₂); -123.5 (m, 8F, CF₂); -124.1 (m, 8F, CF₂); -127.1 (m, 8F, CF₂); ³¹P{¹H}-NMR (THF-d₈): δ [ppm] = 45.9 (s); ESI-MS (m/z): gef. für [M+H⁺] 1588.045; [M+K⁺] 1626; [M+Na⁺] 1610.03; (ber. für [M+H⁺] 1588.045; [M+K⁺] 1626; [M+Na⁺] 1610.03).



12

6.3.9 Synthese von (NC₅H₃)-1,3-(CH₂P((CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂)₂ (**13**)

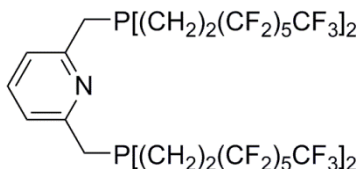
Ausgehend von 2,6-Bis(iodmethyl)pyridin

Zu einer Lösung von 1.00 g Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)phosphan (**10**) (1.4 mmol) in 40 mL Toluol wird eine Lösung von 0.26 g 2,6-Bis(iodmethyl)pyridin (0.7 mmol) in 10 mL Toluol getropft. Das Eduktgemisch wird 24 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 0.2 mL Triethylamin (0.15 g; 1.5 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird vom erhaltenen Feststoff durch Filtration getrennt und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatografisch (THF) gereinigt. Es werden 0.08 g **13** als farbloser Feststoff (0.05 mmol; 7 %) erhalten.

Ausgehend von 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin

Zu einer Lösung von 1.000 g Bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctyl)phosphan (**10**) (1.4 mmol) in 60 mL Methanol wird eine Lösung von 0.123 g 2,6-Bis(chlormethyl)pyridin (0.7 mmol) in 10 mL Methanol getropft. Das Eduktgemisch wird eine Woche unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 0.2 mL Triethylamin (0.15 g; 1.5 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird vom erhaltenen Feststoff durch Filtration getrennt und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es werden 0.272 g **13** als farbloser Feststoff (0.18 mmol; 25 %) erhalten. ¹H-NMR (THF-d₈): δ [ppm] = 6.84 (m, 1 H, ArH); 6.61 (d, ³J_{HH} = 8 Hz, 1H, ArH); 6.39 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H, ArH); 2.26 (s, 4H, ArCH₂); 2.22 (m, 8H, CH₂); 0.78 (m, 8H, CH₂); ¹⁹F-NMR (THF-d₈): δ [ppm] = -81.9 (m, 12F, CF₃); -115.0 (m, 8F, CF₂CH₂); -122.6 (m, 8F, CF₂); -123.6 (m, 8F, CF₂); -124.2 (m, 8F, CF₂); -126.9 (m, 8F, CF₂); ³¹P{¹H}-NMR (THF-d₈):

δ [ppm] = 23.5 (s); ESI-MS (m/z): gef. für $[M^+]$ 1555.04 (ber. für $[M^+]$ 1555.05); CHN: gef. für $C_{39}H_{23}P_2NF_{52}$ C, 28.45 %; H, 1.54 %; N, 1.42 % (ber. für $C_{40}H_{23}P_2NF_{52}$ C, 29.00 %; H, 1.48 %; N, 0.90 %).



13

6.3.10 Umsetzung von $[Ru(2Me-C_3H_4)_2(cod)]$ mit 13 und Dehydrogenierung von Cyclooctan

Reaktion in Cyclooctan ohne weiteres Lösungsmittel

Es werden 35 mg von **13** (0.023 mmol; 1 eq) mit 7 mg $[Ru(2Me-C_3H_4)_2(cod)]$ (0.023 mmol; 1 eq) in 0.1 mL Cyclooctan (83 mg; 0.74 mmol; 32 eq) vereinigt. Das Gemisch wird auf 80 °C erhitzt. Nach 24 Stunden kann mittels GC-MS die Bildung von Cyclooctatrien nachgewiesen werden. Mittels NMR-Spektroskopie unter Verwendung von Mesitylen als interner Standard kann die Entstehung von 0.245 mmol Cyclooctatrien (33 %) bestimmt werden. GC-MS (m/z): gef. für C_8H_{10} $[M^+]$ 106 bei 4.939 min.

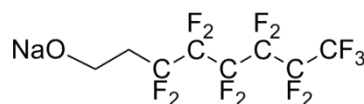
Reaktion in Perfluormethylcyclohexan

Es werden 35 mg von **13** (0.023 mmol; 1 eq) mit 7 mg $[Ru(2Me-C_3H_4)_2(cod)]$ (0.023 mmol; 1 eq) und 0.1 mL Cyclooctan (83 mg; 0.74 mmol; 32 eq) in 15 mL Perfluormethylcyclohexan vereinigt. Das Gemisch wird auf 80 °C erhitzt. Nach 24 Stunden kann mittels GC-MS die Bildung von Cycloocten nachgewiesen werden. Mittels NMR-Spektroskopie unter Verwendung von Mesitylen als interner Standard kann die Entstehung von 0.007 mmol Cycloocten (1 %) bestimmt werden. GC-MS (m/z): gef. für C_8H_{14} $[M^+]$ 110 bei 4.438 min

6.4 Synthesen zu (O,C,O)-Verbindungen

6.4.1 Synthese von Natrium-1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctanolat (18)

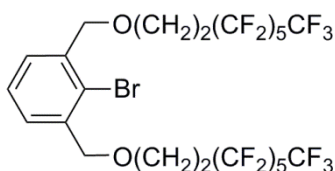
Es werden 200 mg Natriumhydrid (8.3 mmol) in 20 mL THF suspendiert und 1.83 mL 1H,1H,2H,2H-Tridecafluorooctanol (8.3 mmol) tropfenweise dazu gegeben. Es tritt eine Gelbfärbung auf. Wird keine Gasentwicklung mehr beobachtet, ist die Reaktion vollständig. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 3.80 (br s, 2H, $\text{NaOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$); 2.14 (br s, 2H, $\text{NaOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$). $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = -83.3 (br s, 3F, CF_3); -115.5 (br s, 2F, CH_2CF_2); -123.1 (br s, 2F, CF_2); -124.5 (br s, 2F, CF_2); -125.3 (br s, 2F, CF_2); -128.2 (br s, 2F, CF_2CF_3).



18

6.4.2 Synthese von 1-Brom-(C_6H_3)-2,6-($\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$)₂ (19)

Zu einer Lösung aus 0.785 g 1-Brom-2,6-bis(brommethyl)benzol (2.3 mmol) in 10 mL THF wird eine Lösung aus 1.776 g frisch synthetisiertem $\text{NaO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ (4.6 mmol) (18) in 10 mL THF getropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Lösung wird durch Filtration vom farblosen Feststoff getrennt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird zweimal mit jeweils 15 mL Perfluormethylcyclohexan extrahiert. Es werden 1.673 g von **19** (1.84 mmol; 80 %) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 7.41 - 6.79 (m, 3H, ArH); 4.33 (s, 4H, ArCH_2); 3.33 (m, 4H, OCH_2); 2.02 (m, 4H, CH_2CF_2); $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = -81.2 (m, 6F, CF_3); -113.4 (m, 4F, CH_2CF_2); -122.1 (m, 4F, CF_2); -123.2 (m, 4F, CF_2); -123.8 (m, 4F, CF_2); -126.4 (m, 4F, CF_2); ESI-MS (m/z): $[\text{M}+\text{Na}^+]$ 932.9716; $[\text{M}+\text{K}^+]$ 948.9501 (ber. für $[\text{M}+\text{Na}^+]$ 932.9717; $[\text{M}+\text{K}^+]$ 948.9457); CHN: gef. für $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{F}_{26}\text{Br}$ C, 31.949 %; H, 1.472 % (ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{F}_{26}\text{Br}$ C, 31.675 %; H, 1.650 %).



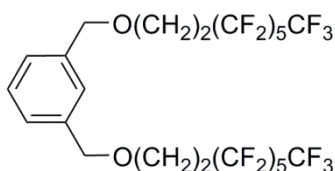
19

6.4.3 Strukturbestimmung für 1-Brom-(C₆H₃)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂ (19)

Farblose Einkristalle von **19** wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer Perfluormethylcyclohexanlösung bei Raumtemperatur erhalten. Die Daten wurden an einem STOE IPDS 2Θ Diffraktometer bei -173 °C gesammelt. Kristallografische Daten: C₂₄H₁₅BrF₂₆O₂, M = 909.27, monoklin, Raumgruppe Pc, a = 28.194(6) Å, b = 5.3899(11) Å, c = 9.977(2) Å, β = 98.26(3)°, V = 1500.5(5), Z = 2, Dichte = 2.013 Mg m⁻³, μ(Mo-Kα) = 1.558 mm⁻¹, θ range = 2.92-23.50°, 9362 gesammelte Reflexionen (R = 0.0801(3265)). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit der *full-matrix*-Methode der kleinsten Quadrate von F₂ gelöst (SHELXL-97)^[90]. Der Flack-Parameter wurde mit 0.020(18) bestimmt.

6.4.4 Synthese von (C₆H₄)-1,3-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂ (20)

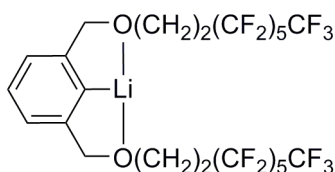
Zu einer Lösung aus 0.378 g α,α'-Dibrom-*m*-xylol (1.4 mmol) in 10 mL THF wird eine Lösung aus 1.100 g frisch synthetisiertem NaO(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃ (**18**) (2.8 mmol) in 10 mL THF getropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbe Lösung wird durch Filtration vom farblosen Feststoff getrennt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es werden 996 mg von **20** (1.2 mmol; 85 %) erhalten. ¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 7.10 (m, 4H, ArH); 4.16 (s, 4H, ArCH₂); 3.32 (m, 4H, OCH₂); 2.01 (m, 4H, CH₂CF₂); ¹⁹F-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = -81.3 (m, 6F, CF₃); -113.5 (m, 4F, CH₂CF₂); -122.1 (m, 4F, CF₂); -123.1 (m, 4F, CF₂); -123.9 (m, 4F, CF₂); -126.5 (m, 4F, CF₂); ESI-MS (m/z): gef. für [M+Na⁺] 853.0627; [M+K⁺] 869.0367 (ber. für [M+Na⁺] 853.0633; [M+K⁺] 869.0372); CHN: gef. für C₂₄H₁₆O₂F₂₆ C, 34.905 %; H, 1.989 % (ber. für C₂₄H₁₆O₂F₂₆ C, 34.685 %; H, 1.927 %).



20

6.4.5 Synthese von [Li((C₆H₃)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂)] (21)

Es werden 255 mg von **19** (0.28 mmol) in 10 mL *n*-Hexan gelöst. Bei -20 °C werden tropfenweise 0.18 mL *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan; 0.28 mmol) zugegeben, eine Gelbfärbung der Lösung wird beobachtet. Die Reaktionslösung wird eine Stunde in der Kälte gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt wird mit 10 mL Benzol extrahiert. Es werden 176 mg von **21** als gelbes Öl (0.21 mmol; 73 %) erhalten. ¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 7.05 (m, 4H, ArH); 4.15 (s, 4H, ArCH₂); 3.33 (m, 4H, OCH₂); 2.09 (m, 4H, CH₂CF₂); ¹⁹F-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = -81.6 (m, 6F, CF₃); -113.7 (m, 4F, CH₂CF₂); -122.3 (m, 4F, CF₂); -123.3 (m, 4F, CF₂); -124.1 (m, 4F, CF₂); -126.7 (m, 4F, CF₂); ⁷Li-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 2.4 (s) und 1.00 (br s) im Verhältnis 3:1; ESI-MS (m/z): gef. für [M+H⁺] 837.0897 (ber. für [M+H⁺] 837.0879); CHN: gef. für C₂₄H₂₁O₂LiF₂₆ C, 34.39 %; H, 2.41 % (ber. für C₂₄H₂₁O₂LiF₂₆ C, 34.47 %; H, 1.81 %).

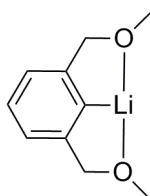


21

6.4.6 Synthese von [Li((C₆H₃)-2,6-(CH₂OCH₃)₂)] (22)

Es werden 119 mg 2,6-Bis(methoxymethyl)benzol (0.46 mmol) in 10 mL *n*-Hexan gelöst. Bei -20°C werden 0.29 mL (1.6 M in *n*-Hexan; 0.46 mmol) tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde in der Kälte gerührt. Das Lösungsmittel wird in der Kälte entfernt und es werden 67 mg von **22** als gelbes Öl

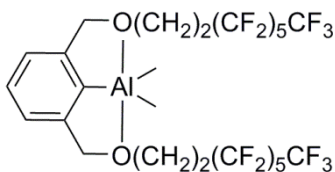
(0.39 mmol; 85 %) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 7.24 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, ArH); 7.05 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, ArH); 4.49 (s, 4H, ArCH₂); 2.96 (s, 6H, CH₃). $^7\text{Li-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 3.36 (s); CHN: gef. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Li}_2$ C, 67.10 %; H, 7.40 % (ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Li}_2$ C, 66.98 %; H, 7.26 %).



22

6.4.7 Synthese von $[\text{Al}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{CH}_3)_2]$ (28)

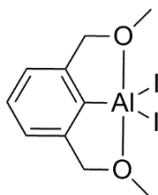
Es werden 184 mg von **19** (0.2 mmol) in 5 mL Diethylether gelöst. Bei -20 °C werden 0.13 mL *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan; 0.2 mmol) tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde in der Kälte gerührt. Diese Lösung wird zu einer Lösung von 0.2 mL AlMe_2Cl (1 M in Diethylether; 0.2 mmol) kanüliert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und drei Stunden rühren wird die gelbe Reaktionslösung vom feinen Feststoff durch Filtration getrennt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es werden 156 mg Produkt (0.18 mmol; 89 %) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 7.24 - 6.90 (m, 3H, ArH); 4.44 (s, 4H, ArCH₂); 3.78 (m, 4H, CH₂CH₂); 2.18 (m, 4H, CH₂CH₂); -0.30 (s, 6H, CH₃); $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = -81.4 (m, 6F, CF₃); -113.6 (m, 4F, CF₂CH₂); -122.2 (m, 4F, CF₂); -123.2 (m, 4F, CF₂); -123.7 (m, 4F, CF₂); -126.5 (m, 4F, CF₂); $^{27}\text{Al-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 135 (br s); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = -7.8 (AlCH₃); CHN: gef. für $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{AlF}_{26}$ C, 32.92 %; H, 2.53 % (ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{AlF}_{26}$ C, 35.23 %; H, 2.39 %).



28

6.4.8 Synthese von $[\text{Al}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-(CH}_2\text{OCH}_3)_2)\text{I}_2]$ (**30**)

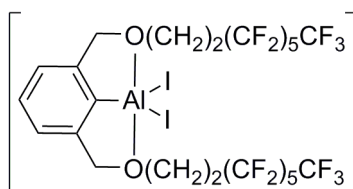
Es werden 270 mg 2,6-Bis(methoxymethyl)benzol (1.1 mmol) in 10 mL *n*-Hexan gelöst. Bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ werden 0.69 mL *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan; 1.1 mmol) tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde in der Kälte gerührt. Anschließend werden 448 mg Aluminium(III)-iodid (1.1 mmol) in 30 mL *n*-Hexan gelöst und zu **22** gegeben. Die Reaktionslösung wird mittels Filtration von dem gefällten Feststoff getrennt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 358 mg Produkt (0.8 mmol; 73 %) erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 7.43 (m, 1H, ArH); 7.24 (m, 2H, ArH); 4.31 (s, 4H, ArCH₂); 3.18 (s, 6H, OCH₃); $^{27}\text{Al-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 151 (br s); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 149.7; 139.0; 128.4; 126.8; 126.7; 121.9; 74.6 (CH₃); 58.3 (ArCH₂); 57.7 (ArCH₂); LIFDI-TOF-MS (m/z): gef. für $[\text{M-I} \times \text{THF}]$ 391.3 (ber. für $[\text{M-I} \times \text{THF}]$ 391.2).



30

6.4.9 Synthese von $[\text{Al}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)\text{I}_2]$ (**31**)

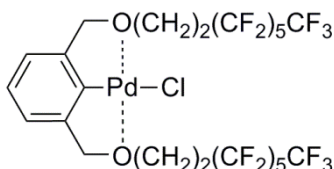
Es werden 148 mg **19** (0.16 mmol) in 10 mL *n*-Hexan gelöst und auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. In der Kälte werden 0.1 mL *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan; 0.16 mmol) zugetropft und eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das erhaltene **21** wird mit 8 mL Perfluormethylcyclohexan extrahiert und zu einer auf $40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmten Lösung von Aluminium(III)-iodid in 15 mL Perfluormethylcyclohexan kanüliert. Die gelbe Lösung wird vom roten Präzipitat durch Filtration getrennt. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. $^{27}\text{Al-MAS-NMR}$: δ [ppm] = 27.97; 4.76; $^{19}\text{F-MAS-NMR}$: δ [ppm] = -83.14 (CF₃); -114 - -128 (CF₂); $^1\text{H-MAS-NMR}$: δ [ppm] = 7.10 (ArH); 1.35 - 0.93 (ArCH₂, CH₂CH₂).



31

6.4.10 Synthese von [Pd(Cl)((C₆H₃)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂)] (34)

Zu einer Lösung von 341 mg **20** in 10 mL THF wird eine Lösung von 106 mg [PdCl₂(NCCH₃)₂] (**33**) in 20 mL THF gegeben. Es wird ein Überschuss von Natriumcarbonat (2.2 eq) zugesetzt. Die rote Reaktionslösung wird durch Filtration vom Präzipitat getrennt und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 319 mg (0.33 mmol; 80 %) des roten öligen Produkts erhalten. ¹H-NMR (Tol-d₈): δ [ppm] = 4.18 (s, 4H, ArCH₂O); 3.59 - 3.55 (m, 4H, CH₂CF₂); 3.37 (t, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 4H, OCH₂); ¹⁹F-NMR (Tol-d₈): δ [ppm] = -81.1 (m, 6F, CF₃); -113.3 (m, 4F, CF₂CH₂); -121.9 (m, 4F, CF₂); -122.9 (m, 4F, CF₂); -123.7 (m, 4F, CF₂); -126.3 (m, 4F, CF₂); ESI-MS (m/z): gef. für [M+H⁺] 973.1; [M⁺+NC CH₃] 1009.2 (ber. für [M+H⁺] 973.2; [M⁺+NCCH₃] 1009.3).

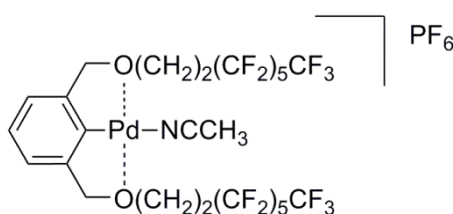


34

6.4.11 Synthese von [Pd((C₆H₃)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂)(NCCH₃)] [PF₆] (36)

Zu einer Lösung von 98 mg [PdCl₂(NCCH₃)₂] (**33**) (0.38 mmol) in 25 mL Acetonitril wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 191 mg AgPF₆ (0.76 mmol) in 5 mL Acetonitril zugetropft. Die Reaktionslösung wird vom gefällten Silbersalz durch Filtration getrennt. Zu dieser Lösung werden 40 mg Natriumcarbonat (0.38 mmol) gegeben und weiterhin wird **20** in wenig Acetonitril hinzu getropft. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung

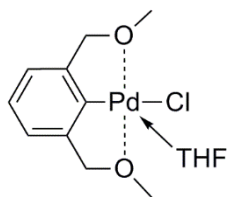
wird durch Filtration vom Präzipitat getrennt und am Vakuum eingengt. Es wird zweimal mit je 10 mL *n*-Hexan gewaschen. Langes Trocknen im Vakuum führt zur Zersetzung des Produktes **36**. $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): δ [ppm] = 7.31 (m, 3H, ArH); 4.63 (s, 4H, ArCH₂O); 3.81 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz; 4H, OCH₂); 2.70 (m, 4H, CH₂CF₂); 2.03 (br s, 3H, NCCH₃); $^{19}\text{F-NMR}$ (THF- d_8): δ [ppm] = -71.3 (PF₆); -73.9 (PF₆); -82.4 (m, 6F, CF₃); -114.7 (m, 4F, CH₂CF₂); -123.2 (m, 4F, CF₂); -124.2 (m, 4F, CF₂); -124.9 (m, 4F, CF₂); -127.5 (m, 4F, CF₂); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8): δ [ppm] = -140 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 709.6$ Hz, PF₆); ESI-MS (*m/z*): gef. für [M^+] 976.805 (ber. für [M^+] 976.805); IR (ATR): $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 2335\text{ cm}^{-1}$.



36

6.4.12 Synthese von [Pd(Cl)((C₆H₃)-2,6-(CH₂OCH₃)₂)(THF)] (**37**)

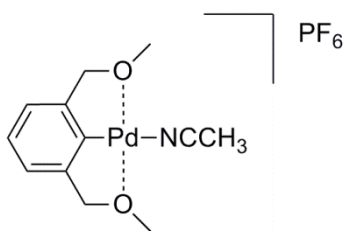
Zu einer frisch synthetisierten Lösung (ausgehend von 86 mg 1-Brom-2,6-bis-[methoxy(methyl)]benzol) von **22** (0.35 mmol) in 5 mL *n*-Hexan wird bei -20 °C eine Lösung von 91 mg [PdCl₂(NCCH₃)₂] (**33**) in 20 mL THF gegeben. Es wird ein sofortiger Farbumschlag beobachtet. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Rühren für eine weitere Stunde wird die rote Reaktionslösung durch Filtration vom Präzipitat getrennt und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 108 mg (0.28 mmol; 82 %) des roten öligen Produkts **37** erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): δ [ppm] = 6.81 (m, 2H, ArH); 6.68 (m, 1H, ArH); 5.37 (br s, 4H, ArCH₂); 3.38 (m, 4H, THF); 3.31 (br s, 6H, OCH₃); 1.54 (m, 4H, THF); GC-MS (*m/z*): gef. für [M^+] 306 (ber. für [M^+] 306); CHN: gef. für C₁₄H₂₁O₃PdCl C, 39.86 %; H, 5.20 % (ber. für C₁₄H₂₁O₃PdCl C, 39.11 %; H, 4.27 %).



37

6.4.13 Synthese von $[\text{Pd}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2)(\text{NCCH}_3)][\text{PF}_6]$ (**38**)

Zu der roten Lösung von 108 mg $[\text{Pd}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2)\text{Cl}]$ (**37**) (0.287 mmol) in 15 mL Acetonitril wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 88 mg AgPF_6 (0.3 mmol) in 10 mL Acetonitril unter Rühren getropft. Die gelbe Reaktionslösung wird vom Silbersalz durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es werden 112 mg von **38** (0.24 mmol; 88 %) als gelboranges zähes Öl erhalten. ^1H -NMR (THF- d_8): δ [ppm] = 6.94 (m, 3H, ArH); 4.99 (br s, 4H, ArCH_2O); 3.48 (s, 6H, OCH_3); 2.02 (br s, NCCH_3); ^{19}F -NMR (THF- d_8): δ [ppm] = -73.3 (PF_6); -75.8 (PF_6); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- d_8): δ [ppm] = -143.4 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 710.1$ Hz, PF_6); IR (ATR): $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 2275\text{ cm}^{-1}$.



38

6.4.14 Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ mit **19**

Es werden 104 mg Tris(triphenylphosphan)platin(0) (0.11 mmol) in 10 mL Benzol vorgelegt und unter Rühren werden 96 mg **19** (0.11 mmol) in 2 mL Benzol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Aus der gelben Reaktionslösung fällt ein farbloser Feststoff aus. Die Lösung wird durch Filtration vom

Feststoff getrennt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 39.9 (s+d, $^1J_{\text{PtP}} = 3121$ Hz, PtPPh_3); LIFDI-TOF-MS (m/z): gef. für $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}^+]$ 798.056 (ber. für 798.065).



In Lösung reagiert die Verbindung umgehend weiter. Es werden die Produkte $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2]$ sowie $[(\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5(\text{CF}_3)_2)]_2$ erhalten.

$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2]$ (**39**): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ [ppm] = 14.0 (s+d, $^1J_{\text{PtP}} = 3622$ Hz, PtPPh_3); $[(\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5(\text{CF}_3)_2)]_2$: LIFDI-TOF-MS (m/z): gef. für $[\text{M}^{2+}]$ 829.07 (ber. für $[\text{M}^{2+}]$ 829.07).

6.4.15 Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ mit 1-Br-(C_6H_3)-2,6-(CH_2OCH_3)₂

Es werden 226 mg Tris(triphenylphosphan)platin(0) (0.23 mmol) in 15 mL Benzol vorgelegt und unter Rühren werden 56 mg 1-Brom-2,6-Bis[methoxy(methyl)]benzol (**19**) (0.23 mmol) in 5 mL Benzol zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Aus der gelben Reaktionslösung fällt ein farbloser Feststoff aus. $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2]$ (**39**): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ [ppm] = 14.0 (s+d, $^1J_{\text{PtP}} = 3622$ Hz, PtPPh_3). Die Lösung wird durch Filtration vom Feststoff getrennt. $[(\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]_2$: GC-MS (m/z): gef. für $[\text{M}^{2+}]$ 330 (ber. für $[\text{M}^{2+}]$ 330).

6.4.16 Theoretische Methoden

Alle Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 09 (Revision C.01)^[91] und dem B3LYP Funktional durchgeführt. Der cc-pVDZ Basissatz wurde für alle Atome verwendet. Frequenzberechnungen wurden für stationäre Punkte durchgeführt, um diese als Minima zu identifizieren (keine negativen Eigenwerte). Die Energien wurden für die Nullpunktsenergie korrigiert.

7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von *Pincer*-Ligandenvorläufern mit fluorierten Alkylketten $-(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}$ ($\text{R}_{\text{f6}} = \text{C}_6\text{F}_{13}$). Darüber hinaus steht die Bildung hochfluorierter *Pincer*-Komplexe sowie wie Reaktivitätsstudien für diese neuartigen Komplexe im Fokus. Für vergleichende Untersuchungen war ebenso die Synthese der analogen, nicht fluorierten Verbindungen von Interesse.

Die Synthese der *Grignard*-Verbindung mit fluorierten Alkylketten $[\text{IMg}(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]$ gelang im Rahmen dieser Arbeit. Das bei dieser Reaktion entstehende Nebenprodukt $[\text{R}_{\text{f6}}(\text{CH}_2)_4\text{R}_{\text{f6}}]$ (**6**), ein Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsprodukt, konnte ebenfalls isoliert und charakterisiert werden. Anhand der von der Verbindung **6** erhaltenen Struktur im Festkörper wurden die von *n*-Kohlenwasserstoffen abweichenden Strukturparameter diskutiert.

Das hochreaktive Chlorphosphan $\text{P}(\text{Cl})[(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]_2$ (**7**) wurde wie vorgesehen ausgehend von der fluorierten *Grignard*-Verbindung synthetisiert und charakterisiert (siehe *Abbildung 7.1*). Die Umsetzung des Chlorphosphans $\text{P}(\text{Cl})[(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]_2$ (**7**) mit 1,3-Dihydroxybenzol in Gegenwart von Triethylamin zu dem (POCOP)-*Pincer*-Ligandvorläufer $(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-1,3-(OP}((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)_2$ (**8**) verlief zufriedenstellend, aber unselektiv. Ausgehend von der *Grignard*-Verbindung konnte weiterhin durch Umsetzung mit Diethylaminophosphordichlorid und anschließende saure Hydrolyse das Phosphanoxid $\text{P}(\text{H})(\text{O})[(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]_2$ (**9**) synthetisiert werden. Sowohl die Verbindung **9** als auch das durch Reduktion des Phosphanoxids $\text{P}(\text{H})(\text{O})[(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]_2$ (**9**) mit Lithiumaluminiumhydrid erhaltene Dialkylphosphan $\text{P}(\text{H})[(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]_2$ (**10**) konnten in guten Ausbeuten synthetisiert werden. Es wurde gezeigt, dass auf einfachem Wege selektiv sekundäre Phosphane mit fluorierten Alkylketten synthetisiert werden können (siehe *Abbildung 7.1*).

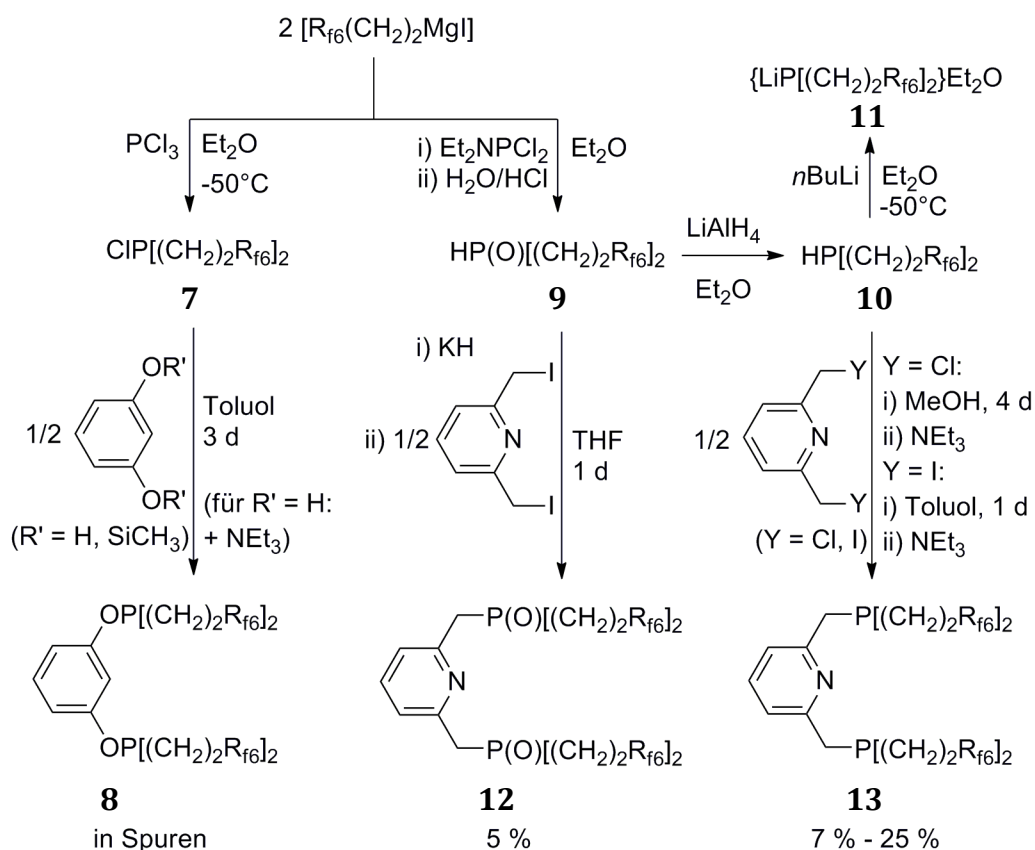


Abbildung 7.1: Übersicht über die Möglichkeiten zur Synthese fluorierter Phosphate und von Phosphan-Pincer-Ligandenvorläufern mit fluorierten Alkylketten.

Bedeutend ist die erfolgreiche Synthese der (P,N,P)-Ligandenvorläufer $(\text{NC}_5\text{H}_3)\text{-1,3-}(\text{CH}_2\text{P(O)}((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)$ (**12**) und $(\text{NC}_5\text{H}_3)\text{-1,3-}(\text{CH}_2\text{P}((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)$ (**13**). Die Syntheserouten unterscheiden sich deutlich (vgl. *Abbildung 7.1*). Die Verbindung $(\text{NC}_5\text{H}_3)\text{-1,3-}(\text{CH}_2\text{P(O)}((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)$ (**12**) wurde mittels eines *in situ* erzeugten Kaliumsalzes ausgehend von dem der Verbindung $\text{P(H)(O)}[(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]_2$ (**9**) synthetisiert, während die Verbindung $(\text{NC}_5\text{H}_3)\text{-1,3-}(\text{CH}_2\text{P}((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)$ (**13**) ausgehend von der Verbindung $\text{P(H)}[(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]_2$ (**10**) über die Bildung des dikationischen Phosphoniumsalzes und dessen Umsetzung mit Triethylamin erhalten wurde. Die Ausbeuten variieren hier in Abhängigkeit des verwendeten Pyridylderivates, des Lösungsmittels und der Reaktionszeit, beziehungsweise der Reaktionstemperatur. Verbindung **13** mit zwei trivalenten Phosphorzentren konnte nicht durch Reduktion der Verbindung **12** mit zwei pentavalenten Phosphorzentren erhalten werden. Außerdem konnte ein Lithiumdialkylphosphanid $\{\text{LiP}[(\text{CH}_2)_2\text{R}_{\text{f6}}]_2\}\text{Et}_2\text{O}$ (**11**) mit fluorierten Alkylketten erstmals isoliert und charakterisiert werden (vgl. *Abbildung 7.1*). Diese

interessante, als Edukt zur Synthese von (P,N,P)-*Pincer*-Ligandenvorläufern denkbare Verbindung, erwies sich als in Lösung äußerst langlebig und stabil.

Eine Mischung aus *in situ* hergestelltem $(\text{NC}_5\text{H}_3)\text{-1,3-(CH}_2\text{P}((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)_2$ (**13**) und $[\text{Ru}(2\text{Me-C}_3\text{H}_4)_2(\text{cod})]$ kann die Dehydrogenierung von Cyclooctan bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 80 °C katalysieren. Interessant ist die je nach Lösungsmittel unterschiedliche Produktbildung (siehe *Abbildung 7.2*).

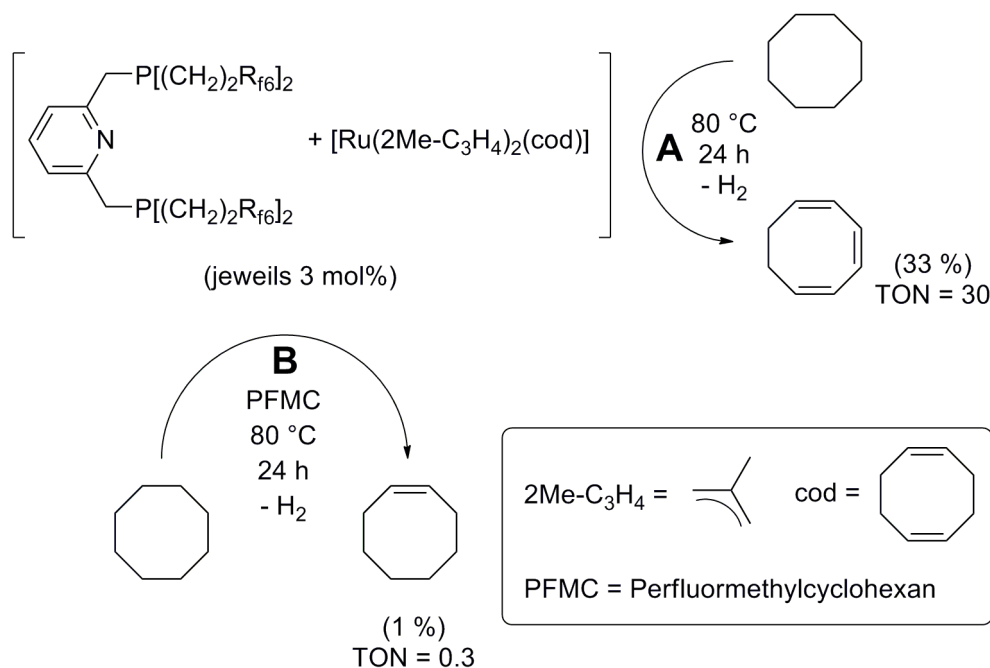


Abbildung 7.2: Übersicht zur Dehydrogenierung von Cyclooctan mittels eines aus $(\text{NC}_5\text{H}_3)\text{-1,3-(CH}_2\text{P}((\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)_2$ (**13**) und $[\text{Ru}(2\text{Me-C}_3\text{H}_4)_2(\text{cod})]$ *in situ* erzeugten aktiven Komplexes.

In Perfluormethylcyclohexan wird unter Einsatz von 3 mol% des Ligandvorläufers **13** sowie 3 mol% des Komplexes $[\text{Ru}(2\text{Me-C}_3\text{H}_4)_2(\text{cod})]$ ausschließlich Cycloocten mit einem Umsatz von 1 % gebildet (TON = 0.3) (vgl. *Abbildung 7.2 B*). In Cyclooctan wird hingegen ein Umsatz von Cyclooctan zu Cyclooctatrien von 33 % unter Einsatz von 3 mol% des Ligandvorläufers **13** sowie 3 mol% $[\text{Ru}(2\text{Me-C}_3\text{H}_4)_2(\text{cod})]$ beobachtet (TON = 30) (vgl. *Abbildung 7.2 A*). Diese Reaktion stellt eine bisher nicht beschriebene übergangsmetallvermittelte Synthesemöglichkeit zum Cyclooctatrien dar.

In einer effizienten Synthese konnten die *Pincer*-Ligandenvorläufer 1-Br-(C₆H₃)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂ (**19**) und (C₆H₄)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂ (**20**), welche fluoriierte Alkylketten tragen, erstmals synthetisiert werden (siehe *Abbildung 7.3*).

Mittels NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und massenspektrometrischer Methoden wurden die beiden (O,C,O)-*Pincer*-Ligandenvorläufer vollständig charakterisiert. Für 1-Br-(C₆H₃)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂ (**19**) wurde darüber hinaus die Struktur im Festkörper ermittelt. Die Umsetzung des Ligandenvorläufers **19** mit *n*-Butyllithium führt zur Bildung des Lithiumorganyls [Li(C₆H₃-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂)] (**21**). Ebenfalls gelang die Synthese und Isolierung von [Li(C₆H₃-2,6-(CH₂OCH₃)₂)] (**22**), dessen Charakterisierung bisher in der Literatur keine Beachtung fand (siehe *Abbildung 7.3*).

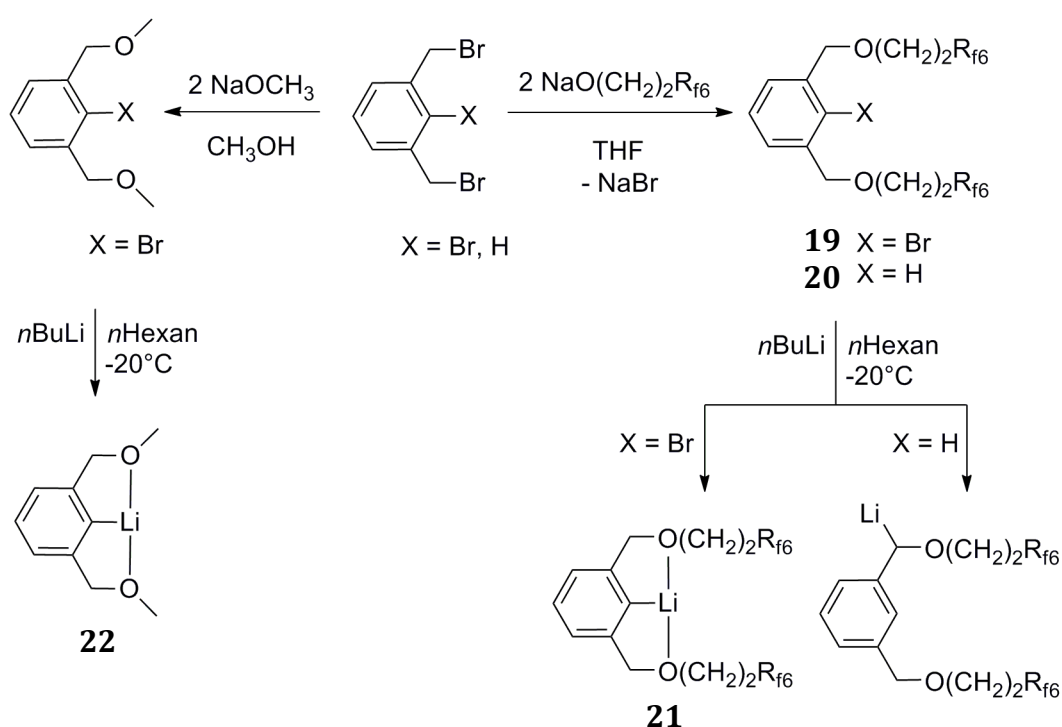


Abbildung 7.3: Übersicht zur Synthese fluorierter und nicht fluorierter (O,C,O)-Ligandenvorläufer sowie deren Reaktivitäten gegenüber *n*-Butyllithium.

Bezüglich der Stabilität der Verbindungen **21** und **22** sind deutliche Unterschiede zu verzeichnen. Während die fluorierter Verbindung [Li(C₆H₃-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂)] (**21**) über Wochen bei Raumtemperatur in einer Argon-atmosphäre gelagert werden kann - auch in Lösung - so wurde im Falle des nicht fluorierten Produkts [Li(C₆H₃-2,6-(CH₂OCH₃)₂)] (**22**) bereits nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur der Zerfall von **22** festgestellt. Aus DFT-Berechnungen für die monomeren Strukturen der Lithiumverbindungen **21** und **22** wird jeweils die stärkere

Annäherung des Lithiumatoms zu einem Sauerstoffatom des Liganden deutlich. Sowohl das Lithiumatom als auch die Haftatome des Liganden liegen in der Ringebene des aromatischen Rückgrates.

Eine Reihe von Aluminiumkomplexen sowohl mit als auch ohne fluorierte Alkylketten wurde erfolgreich synthetisiert (siehe *Abbildung 7.4*). So konnten die Komplexe $[\text{Al}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)(\text{CH}_3)_2]$ (**28**), $[\text{Al}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{OCH}_3)_2)\text{I}_2]$ (**29**) mittels NMR-spektroskopischer, massenspektrometrischer sowie einer dieser Komplexe auch mittels korrekter Elementaranalyse charakterisiert werden. Darüber hinaus gelang die Synthese des Komplexes $[\text{Al}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)\text{I}_2]$ (**31**) in Perfluormethylcyclohexan. Durch die Synthese dieser Verbindungen konnte das Spektrum für derartige Aluminiumverbindungen erweitert werden. Ein besonderes Augenmerk wurde auf die Verbindung $[\text{Al}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)\text{I}_2]$ (**31**) und deren Reaktivität gelegt. Mittels $[\text{Al}((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)\text{I}_2]$ (**31**) konnten diverse aromatische Verbindungen wie Benzol, Toluol oder Pentafluorbenzol dehydrogenierend gekuppelt werden. So wurden die entsprechenden Homo- und Heterokupplungsprodukte erhalten (siehe *Abbildung 7.4*). Die Verbindung **31** wird im Laufe dieser Aktivierungs- und Kupplungsreaktionen zu 1,3-Bis(iodmethyl)benzol und einer unbekannten Aluminiumverbindung zersetzt.

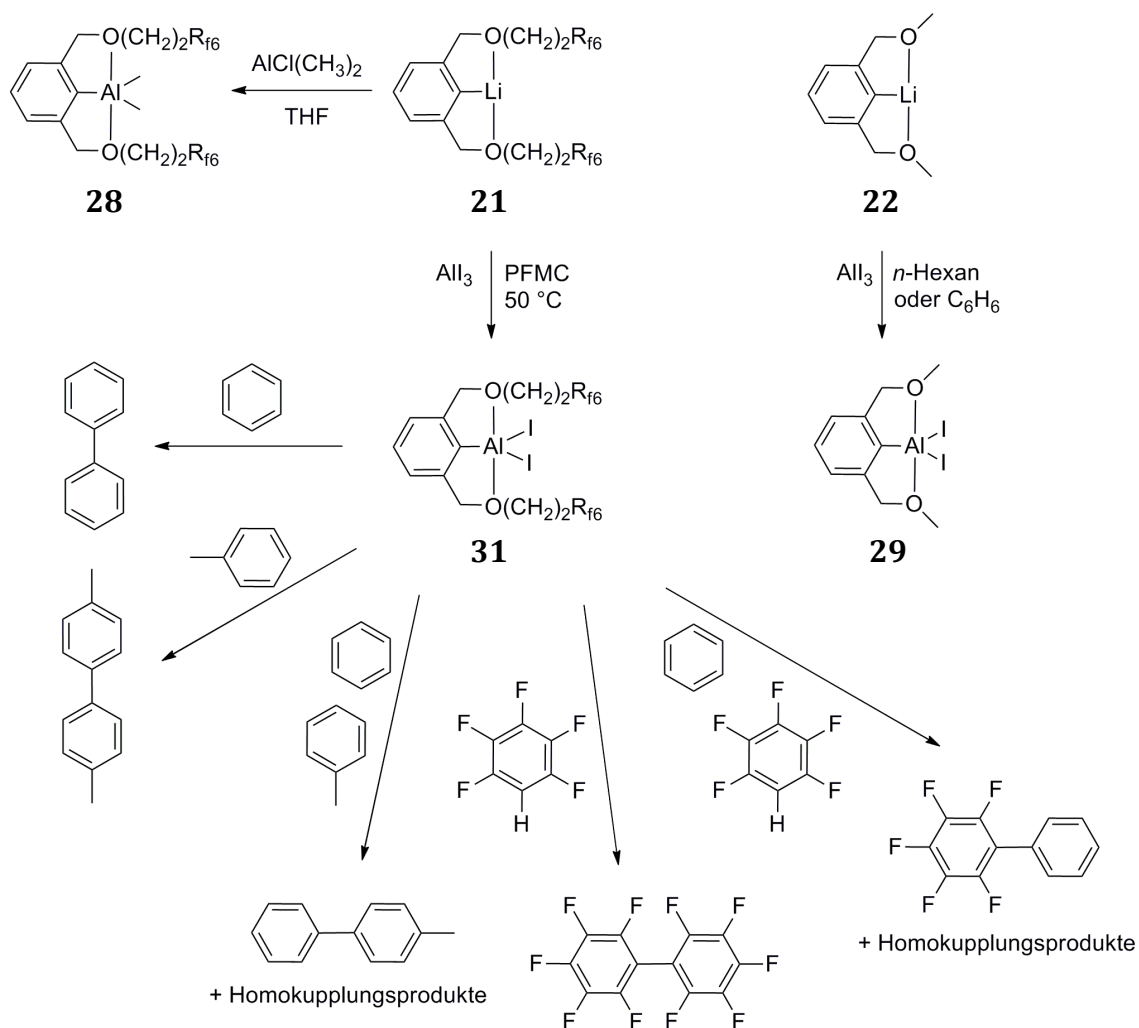


Abbildung 7.4: Übersicht zur Synthese fluorierter und nicht fluorierter Aluminium-(O,C,O)-Komplexe und Reaktivität von Verbindung **31**.

Weiterhin wurden im Rahmen dieser Arbeit die fluorierten Palladiumkomplexe $[\text{Pd}(\text{Cl})((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)]$ (**34**) und $[\text{Pd}(\text{NCCH}_3)((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)][\text{PF}_6]$ (**36**) erfolgreich synthetisiert (siehe *Abbildung 7.5*). Der Komplex $[\text{Pd}(\text{Cl})((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)]$ (**34**) wird in Lösung nach kurzer Zeit zersetzt. Im Gegensatz zu Komplex **34** ist $[\text{Pd}(\text{NCCH}_3)((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)][\text{PF}_6]$ (**36**) in Lösung stabil. In Gegenwart verschiedener Hydridquellen oder Wasser wurde der Ligand $(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)^-$ des Komplexes **34** protoniert. $[\text{Pd}(\text{NCCH}_3)((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{O(CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2)][\text{PF}_6]$ (**36**) reagierte bei Raumtemperatur mit Wasserstoff auch unter Protonierung des Liganden. Eine Substitution des Acetonitrilliganden durch *tert*-Butylisonitril oder Triethylphosphan führte nicht zur Isolierung weiterer fluorierter Palladium-komplexe.

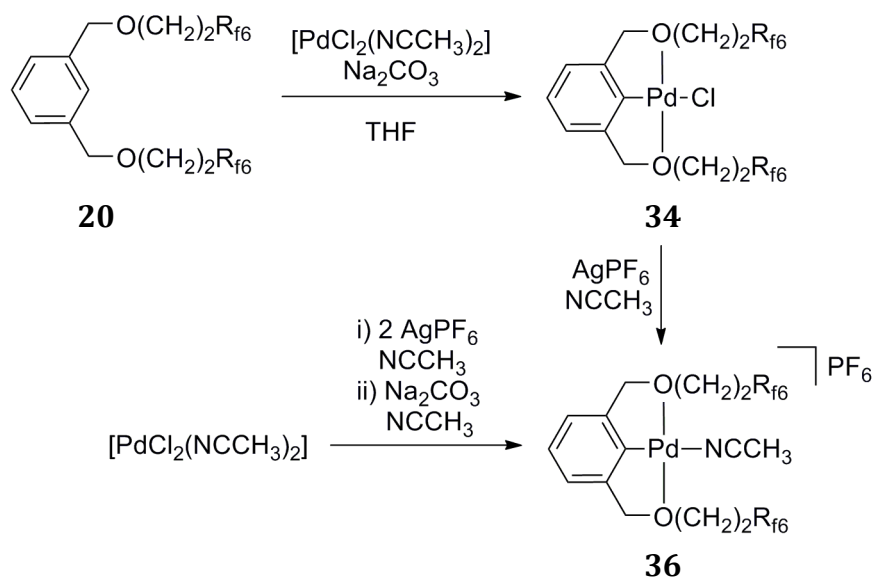


Abbildung 7.5: Übersicht zur Synthese fluorierter Palladium-(O,C,O)-Komplexe.

Für vergleichende Untersuchungen wurden zudem die analogen, nicht fluorierten Verbindungen $[\text{Pd}(\text{Cl})((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-(CH}_2\text{OCH}_3)_2]$ (**37**) und $[\text{Pd}(\text{NCCH}_3)((\text{C}_6\text{H}_3)\text{-2,6-(CH}_2\text{OCH}_3)_2][\text{PF}_6]$ (**38**) synthetisiert (siehe *Abbildung 7.6*).

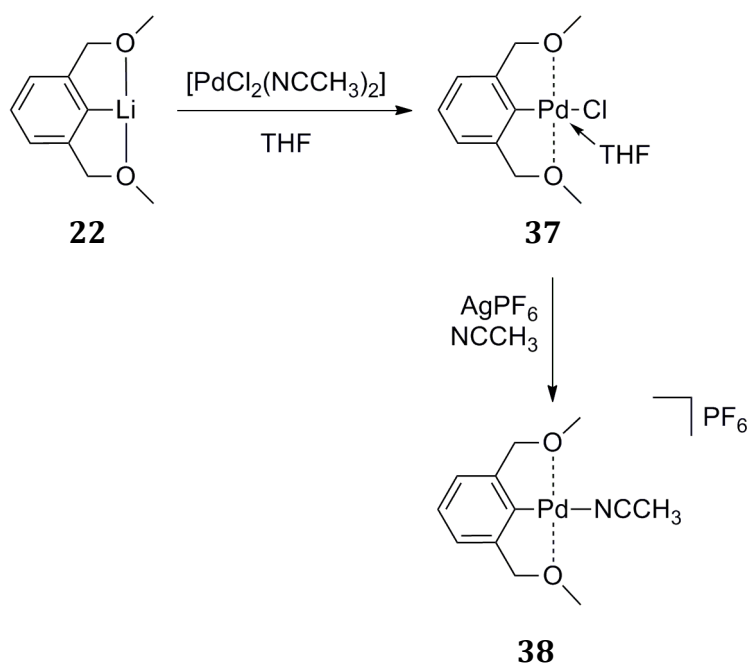


Abbildung 7.6: Übersicht zur Synthese nicht fluorierter Palladium-(O,C,O)-Komplexe.

Das Reaktionsverhalten der nicht fluorierten Komplexe **37** und **38** unterscheidet sich jeweils kaum von den fluorierten Analoga **34** und **36**. DFT-Berechnungen für die fluorierten und nicht fluorierten Palladiumkomplexe (**34**, **36**, **37** und **38**) bestätigen eine quadratisch-planare Anordnung. Die Palladium-Sauerstoff-Abstände sind in allen Komplexen kurz und zeigen eine bindende Wechselwirkung.^[6a, 8a, 67, 82]

Der Komplex $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ wurde mit 1-Br-2,6-($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2$) (**19**) umgesetzt. Es wurde die Bildung von *cis*- $[\text{Pt}(\text{Br})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**39**) sowie die Bildung von dem Kupplungsprodukt $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3)_2]_2$, einem fluorierten Bisaryl, nachgewiesen (siehe *Abbildung 7.7*).

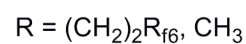
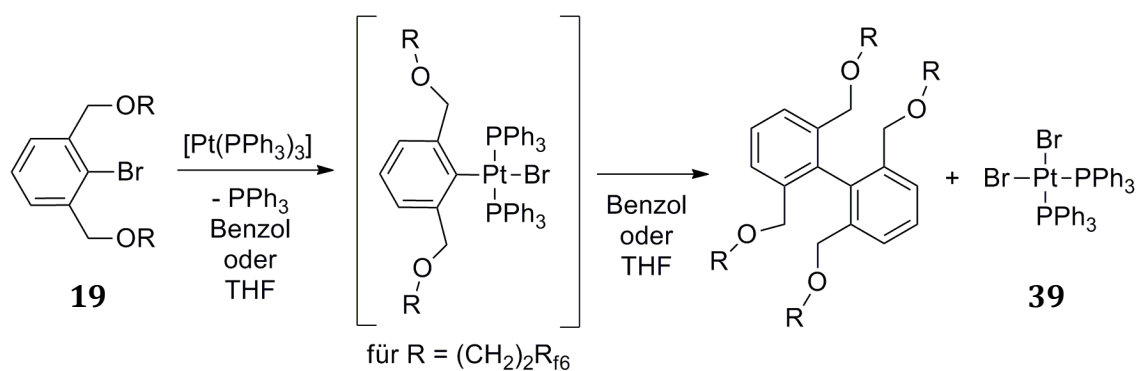


Abbildung 7.7: Übersicht zur Reaktivität von $[Pt(PPh_3)_3]$ gegenüber 1-Br-2,6- $(C_6H_3(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)$ (**19**).

Mittels NMR-Spektroskopie konnte ein Intermediat dieser Reaktion, die Verbindung $trans$ - $[Pt(Br)(C_6H_3(CH_2O(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3)_2)(PPh_3)_2]$, nachgewiesen werden. Der Vergleich mit dem nicht fluorierten Analogon liefert die gleichen Produkte, ein Intermediat wurde nicht detektiert.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1976**, 1020-1024.
- [2] a) H. Zhang, A. Lei, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8745-8754; b) G. van Koten, R. J. M. K. Gebbink, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8731-8732; c) J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8832-8846; d) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759-1792; e) N. Selander, K. J. Szabo, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2048-2076; f) J.-L. Niu, X.-Q. Hao, J.-F. Gong, M.-P. Song, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5135-5150; g) L. Dostal, R. Jambor, A. Ruzicka, R. Jirasko, J. Holecek, F. De Proft, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8922-8934; h) D. Benito-Garagorri, K. Kirchner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 201-213; i) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750-3781; j) M. Albrecht, M. M. Lindner, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8733-8744; k) J. G. Donkervoort, C. M. P. Kronenburg, B. J. Deelman, J. Jastrzebski, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 349-355; l) D. Morales-Morales, C. M. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds*, 1 ed., Elsevier B. V., Amsterdam, **2007**.
- [3] G. Vankoten, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1681-1694.
- [4] A. Hermes, Diplomarbeit thesis, Humboldt-Universität zu Berlin (Berlin), **2010**.
- [5] a) E. Ben-Ari, G. Leituss, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15390-15391; b) M. Feller, E. Ben-Ari, M. A. Iron, Y. Diskin-Posner, G. Leituss, L. J. W. Shimon, L. Konstantinovski, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1615-1625; c) M. Feller, Y. Diskin-Posner, L. J. W. Shimon, E. Ben-Ari, D. Milstein, *Organometallics* **2012**, *31*, 4083-4101; d) E. Khaskin, M. A. Iron, L. J. W. Shimon, J. Zhang, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8542-+; e) D. Milstein, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 915-923; f) J. Zhang, G. Leituss, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12429-12429.
- [6] a) B. Rybtchinski, S. Oevers, M. Montag, A. Vigalok, H. Rozenberg, J. M. L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9064-9077; b) J. Zhang, G. Leituss, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1113-1115.
- [7] a) J. Zhao, A. S. Goldman, J. F. Hartwig, *Science* **2005**, *307*, 1080-1082; b) A. Castonguay, A. L. Beauchamp, D. Zargarian, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3177-3184; c) J. Zhou, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5783-5787; d) D. G. Gusev, A. J. Lough, *Organometallics* **2002**, *21*, 2601-2603.

- [8] a) P. Kumar, M. M. Siddiqui, Y. Reddi, J. T. Mague, R. B. Sunoj, M. S. Balakrishna, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 11385-11399; b) S. Hosokawa, J.-i. Ito, H. Nishiyama, *Organometallics* **2012**, 31, 8283-8290; c) R. D. Adams, L. F. Chen, W. G. Wu, *Organometallics* **1993**, 12, 1623-1628.
- [9] a) R. C. da Costa, M. Jurisch, J. A. Gladysz, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 3205-3214; b) R. Tuba, V. Tesevic, L. V. Dinh, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Dalton Trans.* **2005**, 2275-2283.
- [10] J. A. Gladysz, *Fluorous Chemistry*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **2012**.
- [11] D. Duncan, E. G. Hope, K. Singh, A. M. Stuart, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1998-2005.
- [12] a) R. Cervantes, S. Castillejos, S. J. Loeb, L. Ortiz-Frade, J. Tiburcio, H. Torrens, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1076-1083; b) A. I. Olivos-Suarez, G. Rios-Moreno, S. Hernandez-Ortega, R. A. Toscano, J. J. Garcia, D. Morales-Morales, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 4133-4141.
- [13] a) G. Bhalla, R. A. Periana, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1540-1543; b) J. Choi, A. H. R. MacArthur, M. Brookhart, A. S. Goldman, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1761-1779; c) R. H. Crabtree, J. M. Mihelcic, J. M. Quirk, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7738-7740; d) I. Gottker-Schnetmann, P. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1804-1811; e) B. C. Gruver, J. J. Adams, S. J. Warner, N. Arulsamy, D. M. Roddick, *Organometallics* **2011**, 30, 5133-5140; f) M. Gupta, W. C. Kaska, C. M. Jensen, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1997**, 213, 677-INOR; g) J.-i. Ito, T. Kaneda, H. Nishiyama, *Organometallics* **2012**, 31, 4442-4449; h) C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **1999**, 2443-2449; i) J. Meiners, A. Friedrich, E. Herdtweck, S. Schneider, *Organometallics* **2009**, 28, 6331-6338; j) D. Morales-Morales, R. Redon, C. Yung, C. M. Jensen, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2953-2956; k) J. Zhang, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, D. Milstein, *Organometallics* **2004**, 23, 4026-4033.
- [14] a) W. H. Bernskoetter, S. K. Hanson, S. K. Buzak, Z. Davis, P. S. White, R. Swartz, K. I. Goldberg, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8603-8613; b) S. Gatard, R. Celenligil-Cetin, C. Y. Guo, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2808-2809; c) R. Johansson, M. Jarenmark, O. F. Wendt, *Organometallics* **2005**, 24, 4500-4502.

- [15] a) R. Kardanpour, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, M. Moghadam, I. Mohammadpoor-Baltork, A. R. Khosropour, F. Zadehahmadi, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *761*, 127-133; b) K. Kulkarni, J. Friend, L. Yeo, P. Perlmutter, *Ultrason. Sonochem.* **2014**, *21*, 1305-1309; c) D.-X. Liu, W.-J. Gong, H.-X. Li, J. Gao, F.-L. Li, J.-P. Lang, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 3385-3389; d) S. J. Sabounchei, M. Pourshahbaz, A. Hashemi, M. Ahmadi, R. Karamian, M. Asadbegy, H. R. Khavasi, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *761*, 111-119; e) V. J. Faldu, P. K. Talpara, V. H. Shah, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 1456-1460.
- [16] R. B. Bedford, S. M. Draper, P. N. Scully, S. L. Welch, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 745-747.
- [17] J. D. Dunitz, *Chembiochem* **2004**, *5*, 614-621.
- [18] L. P. Barthel-Rosa, J. A. Gladysz, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *192*, 587-605.
- [19] a) M. Wende, R. Meier, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11490-11491; b) R. Correa da Costa, T. Buffeteau, A. Del Guerso, N. D. McClenaghan, J.-M. Vincent, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2011**, *47*, 8250-8252; c) L. V. Dinh, J. A. Gladysz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4095-4097.
- [20] M. A. Guillevic, A. M. Arif, I. T. Horvath, J. A. Gladysz, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1997**, *36*, 1612-1615.
- [21] B. Rabay, T. Braun, J. P. Falkenhagen, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8058-8065.
- [22] a) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373-431; b) R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *99*, 89-115; c) P. Murrayrust, W. C. Stallings, C. T. Monti, R. K. Preston, J. P. Glusker, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3206-3214.
- [23] K. Issleib, A. Tzschach, *Chem. Ber. Recl.* **1959**, *92*, 1118-1126.
- [24] K. Sasse, *Methoden der Organischen Chemie, Vol. 12*, 4 ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1963**.
- [25] a) C. Emnet, R. Tuba, J. A. Gladysz, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1819-1826; b) W. Hagens, H. J. T. Bos, W. Voskuil, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1969**, *88*, 71-&; c) R. B. King, N. D. Sadanani, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1985**, *15*, 149-153.
- [26] C. Emnet, J. A. Gladysz, *Synthesis-Stuttgart* **2005**, 1012-1018.
- [27] B. Kurscheid, W. Wiebe, B. Neumann, H.-G. Stammmler, B. Hoge, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5523-5529.

- [28] S. A. Hayes, R. J. F. Berger, N. W. Mitzel, J. Bader, B. Hoge, *Chemistry-a European Journal* **2011**, *17*, 3968-3976.
- [29] D. Morales-Morales, C. Grause, K. Kasaoka, R. Redon, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300*, 958-963.
- [30] A. B. Salah, D. Zargarian, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8977-8985.
- [31] D. Hermann, M. Gandelman, H. Rozenberg, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2002**, *21*, 812-818.
- [32] a) B. Albinsson, J. Michl, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3418-3429; b) E. K. Watkins, W. L. Jorgensen, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4118-4125; c) J. D. Dunitz, A. Gavezzotti, W. B. Schweizer, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 4073-4092.
- [33] R. J. Baker, P. E. Colavita, D. M. Murphy, J. A. Platts, J. D. Wallis, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1435-1444.
- [34] J. R. Hwu, D. A. Anderson, N. L. Wang, M. M. Buchner, P. Gani, S. C. Tsay, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1667-1671.
- [35] N. Allefeld, M. Grasse, N. Ignat'ev, B. Hoge, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2014**, *20*, 8615-8620.
- [36] P. W. Clark, *Org. Prep. Proced. Int.* **1979**, *11*, 103-106.
- [37] a) H. J. Reich, R. R. Dykstra, *Organometallics* **1994**, *13*, 4578-4585; b) A. Zschunke, E. Bauer, H. Schmidt, K. Issleib, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *495*, 115-119; c) I. J. Colquhoun, H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1982**, 220-221; d) V. A. Stepanova, V. V. Dunina, I. P. Smoliakova, *Organometallics* **2009**, *28*, 6546-6558.
- [38] S. O. Grim, Delgaudi, J. R. P. Molenda, C. A. Tolman, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3416-3422.
- [39] T. Kida, A. Kikuzawa, H. Higashimoto, Y. Nakatsuji, M. Akashi, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5763-5768.
- [40] I. Gottker-Schnetmann, P. S. White, M. Brookhart, *Organometallics* **2004**, *23*, 1766-1776.
- [41] a) A. R. Chianese, M. J. Drance, K. H. Jensen, S. P. McCollom, N. Yusufova, S. E. Shaner, D. Y. Shopov, J. A. Tendler, *Organometallics* **2014**, *33*, 457-464; b) J. J. Adams, N. Arulsamy, D. M. Roddick, *Organometallics* **2012**, *31*, 1439-1447; c) S. Kundu, Y. Choliy, G. Zhuo, R. Ahuja, T. J. Emge, R. Warmuth, M. Brookhart, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *Organometallics* **2009**, *28*,

- 5432-5444; d) F. C. Liu, A. S. Goldman, *Chem. Commun.* **1999**, 655-656; e) M. J. Burk, R. H. Crabtree, C. P. Parnell, R. J. Uriarte, *Organometallics* **1984**, *3*, 816-817.
- [42] R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 463-466.
- [43] E. Ben-Ari, M. Gandelman, H. Rozenberg, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4714-4715.
- [44] M. Nielsen, A. Kammer, D. Cozzula, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9593-9597.
- [45] T. Eicher, S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles: Structure, Reactions, Syntheses, and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [46] D. Amoroso, A. Jabri, G. P. A. Yap, D. G. Gusev, E. N. dos Santos, D. E. Fogg, *Organometallics* **2004**, *23*, 4047-4054.
- [47] J. J. Adams, B. C. Gruver, R. Donohoue, N. Arulsamy, D. M. Roddick, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12601-12611.
- [48] J. J. Adams, N. Arulsamy, D. M. Roddick, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10014-10019.
- [49] M. Oda, T. Kawase, H. Kurata, *Organic Synthesis, Vol 73* **1996**, *73*, 240-245.
- [50] W. Adam, N. Gretzke, L. Hasemann, G. Klug, E. M. Peters, K. Peters, H. G. Vonschnering, B. Will, *Chem. Ber. Recl.* **1985**, *118*, 3357-3379.
- [51] T. T. Nguyen, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7382-7383.
- [52] a) C. W. Perkins, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3211-3214; b) T. T. Nguyen, R. L. Amey, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1024-1027.
- [53] a) B. Kasna, R. Jambor, M. Schuerman, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 3446-3450; b) R. Jambor, L. Dostal, A. Ruzicka, I. Cisarova, J. Brus, M. Holcapek, J. Holecek, *Organometallics* **2002**, *21*, 3996-4004.
- [54] a) L. Dostal, R. Jambor, A. Ruzicka, I. Cisarova, J. Holecek, *Main Group Met. Chem.* **2004**, *27*, 291-300; b) L. Dostal, R. Jambor, A. Ruzicka, I. Cisarova, J. Holecek, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 797-802; c) R. Jambor, L. Dostal, I. Cisarova, A. Ruzicka, J. Holecek, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 2422-2426; d) R. Jambor, L. Dostal, in *Organometallic Pincer Chemistry, Vol. 40* (Eds.: G. VanKoten, D. Milstein), **2013**, pp. 175-202.
- [55] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 101. Auflage*, Walter de Gruyter, Berlin/ New York, **1995**.
- [56] J. Koller, R. G. Bergman, *Organometallics* **2010**, *29*, 3350-3356.

- [57] A. Bockholt, P. Jutzi, A. Mix, B. Neumann, A. Stammeler, H.-G. Stammeler, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1326-1334.
- [58] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68.
- [59] a) A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, D. Albresa-Jove, J. C. Collings, Z. Liu, I. A. I. Mkhalid, M.-H. Thibault, T. B. Marder, *Crystal Growth & Design* **2012**, 12, 2794-2802; b) A. S. Batsanov, I. A. I. Mkhalid, T. B. Marder, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2007**, E63, o1196-o1198.
- [60] D. Hellwinkel, W. Krapp, *Chem. Ber. Recl.* **1978**, 111, 13-41.
- [61] a) D. Stalke, K. H. Whitmire, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1990**, 833-834; b) D. Stalke, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber. Recl.* **1988**, 121, 1457-1459; c) D. Stalke, U. Klingebiel, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 344, 37-48.
- [62] a) L. Dostal, R. Jambor, I. Cisarova, J. Merna, J. Holecek, *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, 21, 688-693; b) L. Dostal, R. Jambor, A. Ruzicka, I. Cisarova, J. Holecek, M. Biesemans, R. Willem, F. De Proft, P. Geerlings, *Organometallics* **2007**, 26, 6312-6319.
- [63] a) D. Breyer, T. Braun, P. Klaering, *Organometallics* **2012**, 31, 1417-1424; b) P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 680-699; c) H. Grutzmacher, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2008**, 47, 1814-1818; d) J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2658-2666.
- [64] a) F. Y. Kwong, A. S. C. Chan, *Synlett* **2008**, 1440-1448; b) H. Weissman, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2004**, 23, 3931-3940; c) P. A. Ulmann, C. A. Mirkin, A. G. DiPasquale, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2009**, 28, 1068-1074; d) S. Priya, M. S. Balakrishna, J. T. Mague, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3335-3349; e) C. W. Machan, A. M. Lifschitz, C. L. Stern, A. A. Sarjeant, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1469-1472; f) G. Henig, M. Schulz, B. Windmuller, H. Werner, *Dalton Trans.* **2003**, 441-448; g) P. Braunstein, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3953-3967.
- [65] X. H. Bei, T. Crevier, A. S. Guram, B. Jandeleit, T. S. Powers, H. W. Turner, T. Uno, W. H. Weinberg, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 3855-3858.
- [66] F. Y. Kwong, W. H. Lam, C. H. Yeung, K. S. Chan, A. S. C. Chan, *Chem. Commun.* **2004**, 1922-1923.

- [67] G. R. Fulmer, W. Kaminsky, R. A. Kemp, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2011**, *30*, 1627-1636.
- [68] B. Rybtchinski, L. Konstantinovskiy, L. J. W. Shimon, A. Vigalok, D. Milstein, *Chemistry-a European Journal* **2000**, *6*, 3287-3292.
- [69] D. Zhang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4839-4845.
- [70] T. Agapie, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2007**, *26*, 2957-2959.
- [71] J. Vicente, A. Arcas, M. A. Blasco, J. Lozano, M. C. R. de Arellano, *Organometallics* **1998**, *17*, 5374-5383.
- [72] a) R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl, A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, 155-168; b) H. Schumann, B. C. Wassermann, S. Schutte, B. Heymer, S. Nickel, T. D. Seuss, S. Wernik, J. Demtschuk, F. Girgsdies, R. Weimann, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2081-2095.
- [73] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin/New York, **2004**.
- [74] C. H. H. A. Streitwieser, E. M. Kosower, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1994**.
- [75] a) M. Sainsbury, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 3327-3359; b) G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1990**, *29*, 977-991; c) G. Bringmann, M. Breuning, S. Tasler, *Synthesis-Stuttgart* **1999**, 525-558.
- [76] S. Mukhopadhyay, G. Rothenberg, G. Lando, K. Agbaria, M. Kazanci, Y. Sasson, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 455-459.
- [77] M. G. Stevens, K. M. Sellers, S. Subramoney, H. C. Foley, *Chem. Commun.* **1998**, 2679-2680.
- [78] M. Nakada, Y. Aimin, S. Kawakami, S. Iwaki, T. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 3392-3393.
- [79] a) D. Morales-Morales, R. E. Cramer, C. M. Jensen, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *654*, 44-50; b) C. M. Frech, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1709-1711; c) A. J. Canty, J. Patel, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 194-202; d) N. J. Korte, V. A. Stepanova, I. P. Smoliakova, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *745*, 356-362.
- [80] a) C. Bartolome, P. Espinet, J. M. Martiín-Alvarez, F. Villafane, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2326-2337; b) C. Bartolome, P. Espinet, J. M. Martin-Alvarez, F. Villafane, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3127-3138.

- [81] M. A. Andrews, T. C. T. Chang, C. W. F. Cheng, T. J. Emge, K. P. Kelly, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5913-5920.
- [82] a) A.-T. Hou, Y.-J. Liu, X.-Q. Hao, J.-F. Gong, M.-P. Song, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2857-2862; b) G. Xu, Q. Luo, S. Eibauer, A. F. Rausch, S. Stempfhuber, M. Zabel, H. Yersin, O. Reiser, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8800-8806.
- [83] a) M. R. Eberhard, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2125-2128; b) W. J. Sommer, K. Q. Yu, J. S. Sears, Y. Y. Ji, X. L. Zheng, R. J. Davis, C. D. Sherrill, C. W. Jones, M. Weck, *Organometallics* **2005**, *24*, 4351-4361.
- [84] a) A. Albinati, U. Vongunten, P. S. Pregosin, H. J. Ruegg, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, 239-256; b) Y. R. Hu, A. Wojcicki, M. Calligaris, G. Nardin, *Organometallics* **1987**, *6*, 1561-1568; c) K. Sunkel, U. Birk, C. Robl, *Organometallics* **1994**, *13*, 1679-1687; d) J. R. Gardinier, R. Clerac, F. P. Gabbai, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **2001**, 3453-3458; e) B.-Y. Wang, A. Raphael, Y. Li, A. Singh, H. B. Lee, W. Sun, P. R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3150-+; f) R. A. Begum, N. Chanda, T. V. V. Ramakrishna, P. R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13494-13495; g) C. Engelter, J. R. Moss, L. R. Nassimbeni, M. L. Niven, G. Reid, J. C. Spiers, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 255-268; h) T. M. Huang, R. H. Hsu, C. S. Yang, J. T. Chen, G. H. Lee, Y. Wang, *Organometallics* **1994**, *13*, 3657-3663; i) H. Kuniyasu, F. Yamashita, T. Hirai, J. H. Ye, S. Fujiwara, N. Kambe, *Organometallics* **2006**, *25*, 566-570; j) W. R. Winchester, W. M. Jones, *Organometallics* **1985**, *4*, 2228-2230.
- [85] R. Ugo, F. Cariati, G. Lamonica, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 123-126.
- [86] B. Z. Momeni, H. Kazmi, A. Najafi, *Helv. Chim. Acta* **2011**, *94*, 1618-1627.
- [87] J. Hassan, M. Sevignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359-1469.
- [88] *Organikum*, 22 ed., WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2004**.
- [89] C. Bibal, S. Mazieres, H. Gornitzka, C. Couret, *Polyhedron* **2002**, *21*, 2827-2834.
- [90] G. M. Sheldrick, *University of Göttingen* **1997**.
- [91] M., J., Frisch, G., W., Trucks, H., B., Schlegel, G., E., Scuseria, M., A., Robb, J., R., Cheeseman, G., Scalmani, V., Barone, B., Mennucci, G., A., Petersson, H., Nakatsuji, M., Caricato, X., Li, H., P., Hratchian, A., F., Izmaylov, J.,

Bloino, G., Zheng, J., L., Sonnenberg, M., Hada, M., Ehara, K., Toyota, R., Fukuda, J., Hasegawa, M., Ishida, T., Nakajima, Y., Honda, O., Kitao, H., Nakai, T., Vreven, J., A., Montgomery, Jr., J., E., Peralta, F., Ogliaro, M., Bearpark, J., J., Heyd, E., Brothers, K., N., Kudin, V., N., Staroverov, T., Keith, R., Kobayashi, J., Normand, K., Raghavachari, A., Rendell, et al., *Gaussian Inc.* **2010**, Wallingford CT.

ANHANG

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen, Symbole und Formelzeichen:

Å	Ångström [$1 \times 10^{-10} \text{m}$]
Abb.	Abbildung
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
Ar	Aryl, Rest mit aromatischem Grundgerüst
ATR	<i>attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)
ber.	berechnet
br	breit
Bu	Butyl
cod	<i>cis-cis</i> -1,5-Cyclooctadien, C_8H_{12}
coe	<i>cis</i> -Cycloocten, C_8H_{14}
cot	1,3,5-Cyclooctatrien
Cp	Cyclopentadienyl, C_5H_5
Cp ^f	Cyclopentadienyl C_5H_4 mit fluorierter Alkylkette (CH_2) ₂ (CF ₂) ₅ CF ₃
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$
δ	chemische Verschiebung [ppm]
d	Tag(e), Dublett
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
dqu	Dublett-von-Quintett
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl, C_2H_5
et al.	et alii
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
Hz	Hertz
<i>i</i>	<i>iso</i>
IR	Infrarot
<i>J</i>	Betrag der Kopplungskonstante [Hz]

LIFDI	<i>liquid injection field desorption ionization</i>
m	Multipllett (NMR); medium (IR)
MAS	<i>magic angle spinning</i>
[M] ⁺	Molekülion
m/z	Verhältnis Ionenmasse zu Ladung
Me	Methyl, CH ₃
min	Minute
MS	Massenspektrometrie
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm ⁻¹]
n	normal
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
(O,C,O)	<i>Pincer</i> -Ligand, der über die Donoratome O, C und O ein Metallzentrum koordiniert
(P,C,P)	<i>Pincer</i> -Ligand, der über die Donoratome P, C und P ein Metallzentrum koordiniert
PFMC	Perfluormethylcyclohexan, C ₇ F ₁₄
(P,N,P)	<i>Pincer</i> -Ligand, der über die Donoratome P, N und P ein Metallzentrum koordiniert
Ph	Phenyl, C ₆ H ₅
(POCOP)	(P,C,P)- <i>Pincer</i> -Ligand, der über die Donoratome P, C und P ein Metallzentrum koordiniert; in benzyllischer Position ist anstatt CH ₂ = O
ppm	<i>parts per million</i>
Pr	Propyl, C ₃ H ₇
py	Pyridin, C ₅ H ₅ N
q	Quartett
R _f	fluorierter Alkylrest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR), stark (IR)
(S,C,S)	<i>Pincer</i> -Ligand, der über die Donoratome S, C und S ein Metallzentrum koordiniert
sept	Septett
t	Triplett
t, tert	<i>tertiär</i>

T	Temperatur
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TOF	<i>time of flight</i>
Tol	Toluol
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
Vis	<i>visible</i>
w	<i>weak</i>

Kristallstrukturdaten:

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Verbindung $R_{f6}(CH_2)_4R_{f6}$ (6):

Measurement device	IPDS 20
Empirical Formula	$C_{16} H_8 F_{26}$
Formula weight	694.22
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c
Unit cell dimensions	$a = 13.4377(12)$ Å $b = 5.7400(4)$ Å $c = 14.5941(12)$ Å $\beta = 99.618(7)^\circ$
Volume	$1109.85(16)$ Å ³
Cell formula units Z	2
Absorption coefficient	0.275
Reflections collected	5000
Theta range for data collection	1.94 to 25.5 °
Absorption correction	numerical
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Goodness-of-fit on F^2	1.205
R factor all	0.1173
wR factor ref	0.1693
R factor gt	0.0889
wR factor gt	0.1579

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 1-Brom-(C₆H₃)-2,6-(CH₂O(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃)₂ (**19**):

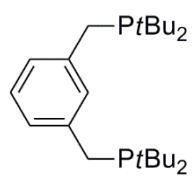
Measurement device	IPDS 20
Empirical Formula	C ₂₄ H ₁₅ Br F ₂₆ O ₂
Formula weight	909.27
Temperature	100(2)
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P c
Unit cell dimensions	a = 28.194(6) Å b = 5.3899(11) Å c = 9.977(2) Å β = 98.26(3) °
Volume	1500.5(5) Å ³
Cell formula units Z	2
Absorption coefficient	1.558
Reflections collected	9362
Theta range for data collection	2.92 to 23.50 °
Absorption correction	numerical
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Goodness-of-fit on F ²	0.956
R factor all	0.1380
wR factor ref	0.1958
R factor gt	0.0801
wR factor gt	0.1643
Special details	Friedel pairs have not been merged
Experimental refinement	2787 Friedel pairs
Reflections total	5742
Flack parameter	0.020(18)

Erklärung über die eingesetzten Hilfsmittel:

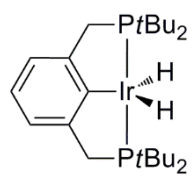
Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig erarbeitet und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin angefertigt habe.

Berlin,

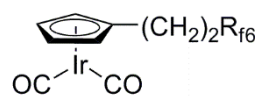
Verbindungen:



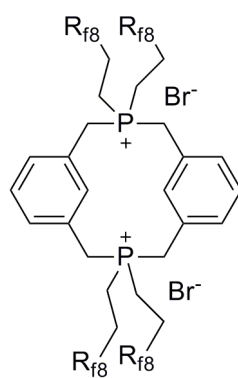
1



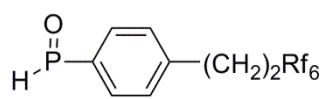
2



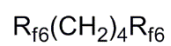
3



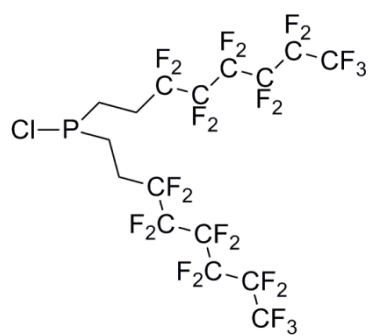
4



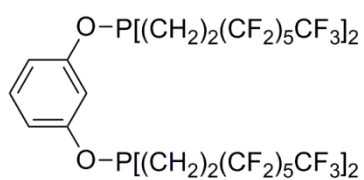
5



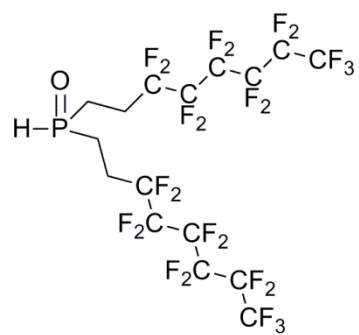
6



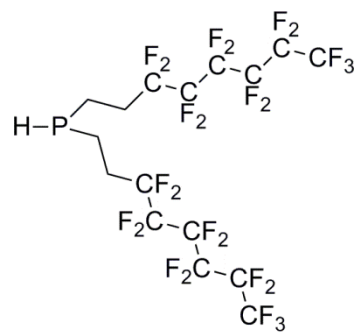
7



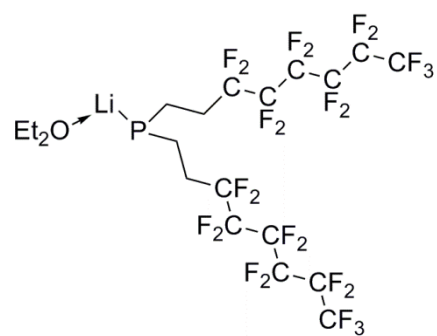
8



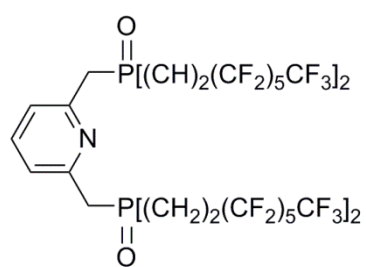
9



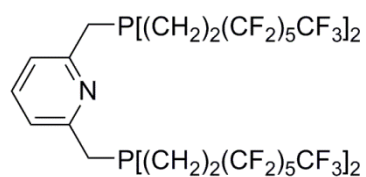
10



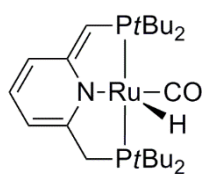
11



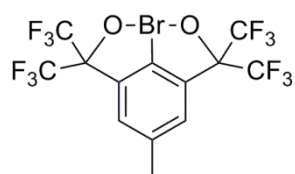
12



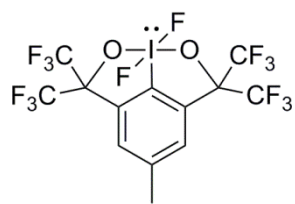
13



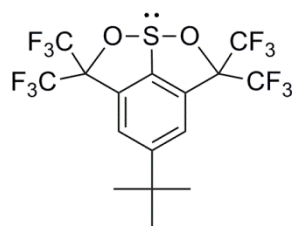
14



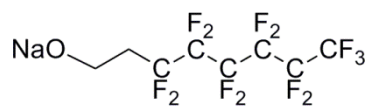
15



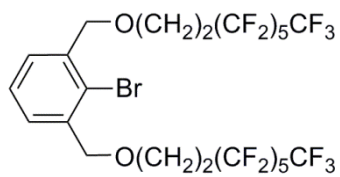
16



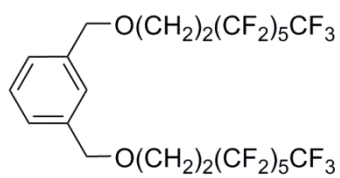
17



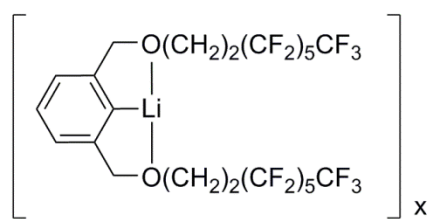
18



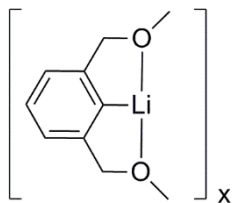
19



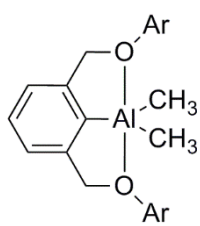
20



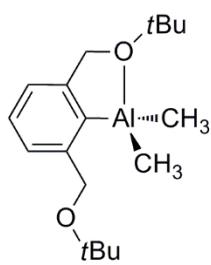
21



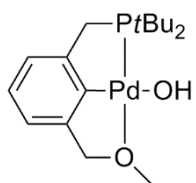
22



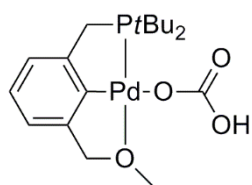
23



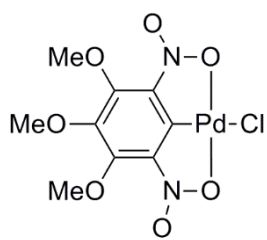
24



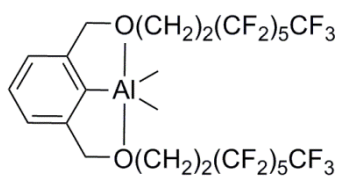
25



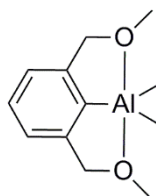
26



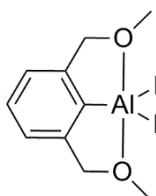
27



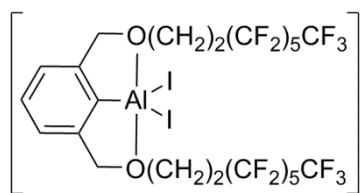
28



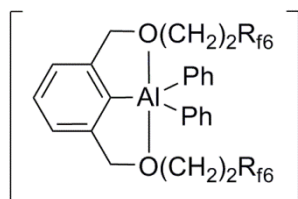
29



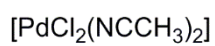
30



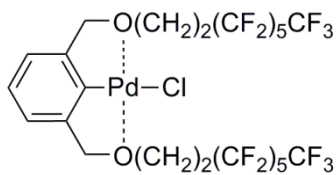
31



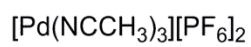
32



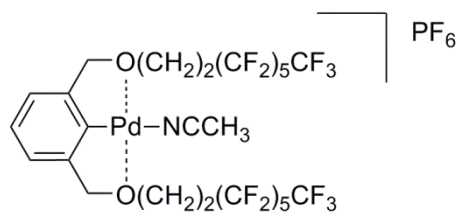
33



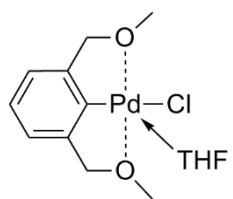
34



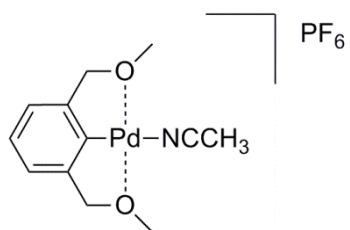
35



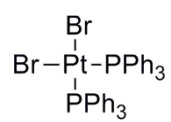
36



37



38



39